

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica I



**TOPOTAXIA EN EL SISTEMA (Ca-Sr)-Mn-O:
UN COMPROMISO ENTRE EL ORDEN CATIÓNICO Y
LA SUBRED ANIÓNICA.**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Susana de Dios Sinovas

Bajo la dirección del doctor
Aurea Varela Losada
José María González Calbet

Madrid, 2008

- **ISBN: 978-84-692-0115-2**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Inorgánica I



**TOPOTAXIA EN EL SISTEMA (Ca/Sr)-Mn-O:
UN COMPROMISO ENTRE EL ORDEN CATIÓNICO Y
LA SUBRED ANIÓNICA**

SUSANA DE DIOS SINOVAS

Madrid, 2007

SUSANA DE DIOS SINOVAS

**TOPOTAXIA EN EL SISTEMA (Ca/Sr)-Mn-O:
UN COMPROMISO ENTRE EL ORDEN CATIONICO Y
LA SUBRED ANIÓNICA**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

DIRECTORES:

Áurea Varela Losada

José M. González Calbet

Dpto. Química Inorgánica I

Dpto. Química Inorgánica I

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Inorgánica I

MADRID, 2007

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, a cuyos directores, José M. González Calbet y Emilio Morán quiero manifestar mi agradecimiento.

Quiero agradecer a los directores, la Dra. Áurea Varela Losada y el Dr. José M. González Calbet por haberme dado la oportunidad de realizar esta tesis y haber compartido sus conocimientos y experiencia conmigo.

A los compañeros del grupo de investigación por su aportación, en todos los sentidos, a la realización de esta tesis, en especial a los Dres. Khalid Boulahya y Julio Ramírez por sus enseñanzas y su paciencia en el microscopio.

A la Dra. Teresa Fernández, del Instituto Laue-Langevin de Grenoble, donde se han realizado las medidas de difracción de neutrones, y a la Dra. María Hernando que ha colaborado tanto en la realización como en el análisis de estas medidas.

Al Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense Luis Bru, tanto a su director por las facilidades prestadas como a los técnicos por su ayuda desinteresada y el tiempo dedicado. Así mismo, quisiera agradecer a los miembros de los CAIs de Magnetismo y de Difracción de Rayos X, en especial al Dr. Emilio Matesanz por su paciencia y ayuda.

Quiero agradecer al Dr. Ángel Landa por la realización y análisis de los espectros EELS, así como por el interés que ha mostrado.

A la Dra. Mar García, del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, por la realización de las medidas magnéticas, y su ayuda en la discusión de los resultados.

Al Ministerio de Ciencia y Tecnología, por la concesión de la beca FPI que ha facilitado la realización de este trabajo de investigación.

Agradezco al Dr. Matthew Rosseinsky su acogida en la Universidad de Liverpool, que me permitió una nueva experiencia en investigación. También quiero agradecer a la Dra. M. Carmen Asensio su acogida en el sincrotrón SOLEIL, su ayuda e interés mostrados en este trabajo, así como su apoyo personal.

Quiero agradecer a los compañeros del departamento por su ayuda científica y sobre todo personal. A los que os habéis convertido en amigos, gracias por escucharme decir lo mismo tanto tiempo, y por apoyarme.

Por su puesto quiero agradecer a mi familia su confianza en mí, y a los que me habéis apoyado desde más cerca, y habéis conseguido animarme, a pesar de todo, a dar esos “últimos” empujones.

A mis abuelos

“Audi alteram partem”

J. M. Coetzee

INDICE GENERAL:

Consideraciones iniciales

Capítulo I.- Sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

Capítulo II.- Sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$

Capítulo III.- Sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$

Capítulo IV.- Técnicas experimentales

Consideraciones Iniciales

CONSIDERACIONES INICIALES

Las perovskitas de manganeso, AMnO_3 , han recibido particular atención debido a sus potenciales aplicaciones como catalizadores y sensores magnetorresistivos. Igual que otros óxidos mixtos derivados del tipo estructural perovskita, la mayoría de estos óxidos de manganeso presentan una variante distorsionada de la estructura cúbica ideal. Las propiedades químico-físicas son sensibles tanto a la distorsión estructural como a las variaciones de composición en las subredes aniónica y catiónica y, en algunos casos, estas perovskitas sufren transiciones de fase inducidas térmicamente.

Por lo que se refiere al comportamiento catalítico, es ampliamente conocido que muchos óxidos liberan oxígeno en su superficie cuando funcionan como catalizadores para la oxidación selectiva de hidrocarburos. Pero algunos de ellos, generalmente ternarios, actúan liberando y recuperando el oxígeno estructural. Es el caso, por ejemplo, de la perovskita de Ca y Mn que oxida selectivamente, al menos a escala de laboratorio, propeno a benceno y 2-metil propeno a para-xileno. En este proceso, el óxido se reduce a un compuesto no-estequiométrico de acuerdo con la reacción



Los valores de x en estos procesos son del orden de 0.20-0.25 aunque pueden llegar a 0.5, valor para el que se estabiliza el óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ en el que el Mn ha reducido, con respecto a la perovskita, su estado de oxidación y su entorno de coordinación. La estabilización de diferentes estados de oxidación y la alta movilidad de los iones oxígeno han permitido diseñar catalizadores selectivos y eficaces derivados del tipo estructural perovskita.

La posibilidad de estabilizar perovskitas de manganeso con este ión metálico en dos estados de oxidación ha permitido explotar sus peculiares propiedades magnéticas y eléctricas. Efectivamente, los conocidos diagramas de fases magnéticas y eléctricas de sistemas como $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$) ponen de manifiesto que en función de la relación $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ pueden obtenerse óxidos ferromagnéticos y metálicos o antiferromagnéticos y aislantes que, en algunos casos, presentan una propiedad que tiene elevado potencial tecnológico como es la magnetorresistencia colosal (MRC).

A la hora de explotar las propiedades catalíticas de estos sistemas es necesario modificar el estado de oxidación del Mn en el material de partida, CaMnO_3 , introduciendo vacantes aniónicas por medio de un proceso de reducción adecuado. Sin embargo, esta

estrategia no es la más adecuada para explotar el comportamiento ferromagnético en las manganitas. Efectivamente, la sustitución de Ca^{2+} por La^{2+} en el sistema $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ va acompañada de la reducción de Mn^{4+} a Mn^{3+} manteniéndose la red aniónica completa, de tal manera que el comportamiento ferromagnético se debe a un mecanismo de doble canje a través de los iones oxígeno. La eliminación de éste, por tanto, provocaría una vacante aniónica que impediría este mecanismo.

Estas propiedades se ven afectadas también por las distorsiones estructurales que provocan los distintos tamaños de los iones que ocupan las diferentes subredes de la estructura básica perovskita. El CaMnO_3 presenta una distorsión ortorrómbica de la estructura ideal perovskita. El SrMnO_3 , a su vez, cristaliza en una variante hexagonal de la perovskita, el tipo estructural 4H, en el que las capas cúbicas y hexagonales alternan de acuerdo con una secuencia de empaquetamiento...chch.... El diferente tamaño de los cationes A da lugar a cambios estructurales a veces mucho más sutiles que justifican, sin embargo, un cambio en el comportamiento físico-químico. Es el caso de los óxidos isoestructurales $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ que presentan una distorsión ortorrómbica de la estructura perovskita que es mucho más acusada en el primer caso. Esto hace que, debido a dicha distorsión, el material dopado con Ca no presente acoplamiento ferromagnético, sino que se trate de un óxido AFM y aislante con orden de cargas, mientras que el compuesto dopado con Sr es FM y metálico. Estas diferencias en el tamaño del catión alcalinotérreo que ocupa las posiciones A deben reflejarse en la posible solución sólida $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. Por otra parte, es conocido que la reducción tanto de $\text{CaMnO}_3 \rightarrow \text{CaMnO}_2$, como de $\text{SrMnO}_3 \rightarrow \text{SrMnO}_2$, transcurre por un mecanismo topotáctico, sin que se conozca a ciencia cierta los posibles estados de orden en composiciones intermedias. Dada la importancia que tienen estos sistemas que presentan un estado de oxidación mixto de Mn parece interesante realizar un estudio sistemático de la influencia de las variaciones de composición en las subredes catiónica y aniónica en el sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ y el efecto que presenta en sus propiedades físico-químicas. Este es el objetivo del capítulo I.

La dimensionalidad estructural ha jugado un papel igualmente importante en el comportamiento magnetorresistivo tal como se ha visto reflejado en fases de Ruddlesden y Popper (RP) en las que n capas perovskita intercrecen con una tipo NaCl de acuerdo con la fórmula general $\text{A}_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$. En este sentido, es interesante recordar que estudios realizados en sistemas laminares como $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1-2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, indican que para $x=0.4$ se obtiene una temperatura de Curie de 126 K y asociada a ella una transición metal-aislante similar a

las observadas en perovskitas con MRC. Esto sugiere que las manganitas laminares forman una unión de capas tipo AMO_3 ferromagnéticas-tipo NaCl aislantes, similares a las multicapas magnéticas. Este comportamiento no ha sido observado, sin embargo, en el término $n=1$ de la serie. Una vez más, la enorme riqueza estructural de este sistema permite múltiples variaciones de composición que afectan necesariamente a sus propiedades. Esto debe reflejarse en el primer término de la familia RP, A_2MnO_4 ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$) por lo que resulta necesario abordar un estudio sistemático, análogo al anterior realizado en las fases tipo perovskita, en el que se analice la influencia de las variaciones de composición catiónica y aniónica en sus propiedades. Se aborda, por tanto, en el capítulo II el estudio del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.5$).

Una característica fundamental de los procesos de reducción-oxidación de los sistemas anteriores es que transcurren vía topotáctica en el margen de composición $0 \leq \delta \leq 0.5$. En el caso de los términos $n=\infty$ y $n=1$ de la serie de RP, de composición CaMnO_3 y Ca_2MnO_4 , respectivamente, este proceso topotáctico parece que se amplía hasta un valor de $\delta=1$. Este aspecto parece bien establecido en el caso de la relación $\text{Ca}:\text{Mn}$ 1:1 en el que se llega a una fase tipo NaCl . Aunque la información bibliográfica existente es escasa, parece que el proceso de reducción del término $n=1$ de la serie de RP también da lugar a una fase tipo NaCl , esta vez con relación $\text{Ca}:\text{Mn}$ 2:1. Esta reducción topotáctica podría implicar que la subred catiónica de los materiales oxidados de partida permanece inalterada tras el proceso de reducción. El estudio de los posibles estados de orden en la subred catiónica Ca/Mn de fases tipo NaCl , de composición $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ se aborda en el capítulo III. Se proponen los mecanismos que rigen la reducción topotáctica de los dos procesos $\text{CaMnO}_3 \rightarrow \text{CaMnO}_2$ y $\text{Ca}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{Ca}_2\text{MnO}_3$ y se amplía el estudio a otras fases con diferente relación $\text{Ca}:\text{Mn}$ como es el caso del tipo estructural marokita, CaMn_2O_4 .

Capítulo I. Sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

I. SISTEMA $Ca_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$	10
I.1. INTRODUCCIÓN	10
I.2. OBJETIVOS	17
I.3. TÉRMINOS EXTREMOS DE LA SERIE $Ca_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$	18
I.3.1. SÍNTESIS	18
I.3.1.a. Sistema $Ca_{1-x}Sr_xMnO_3$	18
I.3.1.b. Solución sólida $Ca_{2-x}Sr_xMn_2O_5$	24
I.3.2. ESTUDIO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN	25
I.3.2.a. Sistema $Ca_{1-x}Sr_xMnO_3$	25
I.3.2.b. Solución sólida $Ca_{2-x}Sr_xMn_2O_5$	34
I.4. ACOMODACIÓN DE LA DEFICIENCIA ANIÓNICA EN $Ca_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.5$)	41
I.4.1. SÍNTESIS	41
I.4.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN	42
I.4.2.a. $0 \leq x \leq 0.25$; Mezcla de fases	42
I.4.2.b. $x=0.5$: $Ca_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{2.65}$ ('C05S05O2.65')	42
I.4.2.c. Fases reducidas y re-oxidada para $x=0.6$	47
I.4.2.c.1. $Ca_{0.4}Sr_{0.6}MnO_{2.95}$ 'C04S06O2.95'	47
I.4.2.c.2. $Ca_{0.4}Sr_{0.6}MnO_{2.57}$ 'C04S06O2.57'	48
I.4.2.c.3. $Ca_{0.4}Sr_{0.6}MnO_{2.48}$ 'C04S06O2.48'	51
I.4.2.c.4. $Ca_{0.4}Sr_{0.6}MnO_{2.91}$ 'ox:C04S06O2.91'	57
I.4.2.d. Fases reducidas y re-oxidada para $x=0.75$	59
I.4.2.d.1. $Ca_{0.25}Sr_{0.75}MnO_{2.96}$ 'C02S07O2.96'	59
I.4.2.d.2. $Ca_{0.25}Sr_{0.75}MnO_{2.56}$ 'C02S07O2.56'	60
I.4.2.d.3. $Ca_{0.25}Sr_{0.75}MnO_{2.96}$ 'ox:C02S07O2.96'	63
I.4.2.d.4. Modelos estructurales de distribución de vacantes aniónicas	65
I.4.2.e. $x=0.9$: $Ca_{0.1}Sr_{0.9}MnO_{2.59}$; 'C01S09O2.59'	68
I.4.2.f. $x=1.0$: $SrMnO_{2.65}$ 'C0S1O2.65'	69
I.5. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN ESTRUCTURAL EN EL SISTEMA $Ca_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$	75
I.5.1. SISTEMA $Ca_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.03$)	75
I.5.2. SISTEMA $Ca_{2-x}Sr_xMn_2O_5$	76

I.5.3.	SISTEMA $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.04 \leq \delta \leq 0.52$) Y FASES RE-OXIDADAS	77
I.6.	CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	80
I.6.1.	SISTEMA $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$; ($0 \leq x \leq 1$ y $0.01 \leq \delta \leq 0.03$).....	80
I.6.2.	SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$	87
I.6.3.	SISTEMA $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.04 \leq \delta \leq 0.52$): FASES CON DESORDEN DE LAS VACANTES ANIÓNICAS.....	88
I.6.3.a.	$\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.95}$ y $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.96}$: simetría tetragonal.....	89
I.6.3.b.	Fases cúbicas del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.35 \leq \delta \leq 0.52$).....	91
I.6.4.	FASES RE-OXIDADAS; ‘ox:C04S06O2.91’ y ‘ox:C02S07O2.96’.....	97
I.7.	CONCLUSIONES	102

I. SISTEMA $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

I.1. INTRODUCCIÓN

El tipo estructural perovskita ABO_3 constituye una de las estructuras más importantes en el área de la ciencia del estado sólido. La enorme flexibilidad composicional de esta estructura se refleja en el elevado número de cationes que pueden alojarse en las subredes catiónicas A (del orden de 24 elementos) y B (más de 40 elementos químicos). Muchos de los óxidos de esta familia presentan interesantes propiedades físico-químicas dando lugar a materiales útiles con diferentes aplicaciones tecnológicas. Como consecuencia, los óxidos con estructura relacionada con la perovskita constituyen la serie más importante de materiales sintéticos inorgánicos en el área de la química y la física del estado sólido.

La estructura ideal de la perovskita presenta simetría cúbica. Puede describirse a partir del empaquetamiento cúbico de capas $[\text{AO}_3]$ con los cationes B ocupando los huecos octaédricos definidos por los átomos de oxígeno. Estos octaedros $[\text{BO}_6]$, que comparten los vértices en las tres direcciones del espacio, generan un hueco cubo-octaédrico (i.c.=12) que ocupan los cationes A (**Figura I-1**).

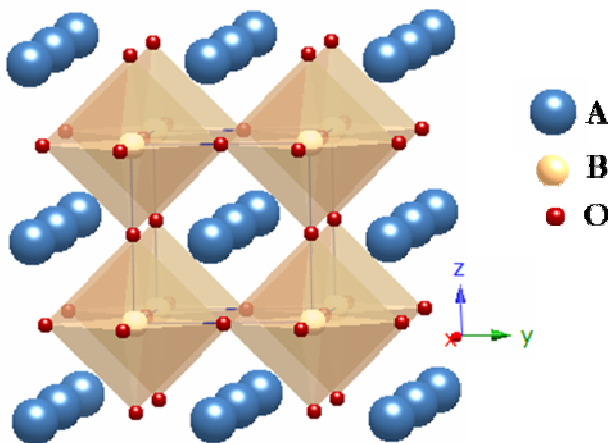


Figura I-1. Tipo estructural perovskita ABO_3 .

La estabilidad de este tipo estructural viene dada por la relación:

$$t_f = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_{\text{Mn}} + r_O)} \quad \text{Ec. I-1}$$

(r_A , r_B y r_O corresponden a los radios iónicos de los cationes A y B, respectivamente, y del oxígeno) y t se denomina factor de tolerancia de Goldschmidt¹, que en el caso de una perovskita cúbica ideal tiene un valor de 1. Cuando el tamaño del catión A es considerablemente superior al de B, el factor de tolerancia de Goldschmidt es superior a 1 y se estabiliza el tipo estructural 2H- ABO_3 (la nomenclatura nH o nR denota el número de capas por celda unidad (n) y la simetría hexagonal (**H**) o romboédrica (**R**) que pueden presentar estas fases) o perovskita hexagonal. Esta estructura está formada por el mismo tipo de capas $[AO_3]$ pero ahora, en una secuencia hexagonal. Los octaedros $[BO_6]$ comparten las caras y forman filas infinitas a lo largo del eje c que se disponen en un orden triangular. La distancia entre los cationes B en la cadena es mucho menor que la que corresponde a distintas cadenas, lo que confiere a esta estructura carácter pseudo-monodimensional.

Entre estas dos estructuras, la perovskita cúbica y la hexagonal, pueden formarse muchas estructuras intermedias que resultan de diferentes secuencias de capas $[AO_3]$ que mezclan los dos tipos de empaquetamiento, cúbico y hexagonal. De esta forma, se generan octaedros de oxígeno que comparten los vértices, si las capas consecutivas están en disposición cúbica (**c**), o las caras, si están en disposición hexagonal (**h**).

La naturaleza química de los elementos que ocupan las posiciones A y B de la perovskita así como las variaciones de la composición en las subredes catiónica y aniónica, determinan en gran medida las propiedades físicas de los óxidos. Un ejemplo representativo de la máxima actualidad se deriva de las propiedades de las perovskitas de manganeso. La elección del Mn como catión que ocupa la subred catiónica B, tiene un doble objetivo: por una parte, la facilidad que presenta para adoptar diferentes estados de oxidación e índices de coordinación, permite estudiar la acomodación de la variación de composición aniónica, así como determinar si dicha variación da lugar a nuevos tipos estructurales que modifiquen sus propiedades.

Por otra parte, en el sistema $AMnO_3$ (A=alcalinotérreo) el radio iónico del catión que ocupa la posición A influye decisivamente en el tipo estructural adoptado. Efectivamente, cuando el catión A es Ca^{2+} , se obtiene una perovskita con empaquetamiento cúbico (3c) que presenta una ligera distorsión ortorrómbica, dando lugar

¹ V. H. Goldschmidt, "Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, VIII" (1927-28).

a una celda unidad de G.E. $Pnma$ y parámetros de red $a=5.279 \text{ \AA}$, $b=7.448 \text{ \AA}$ y $c=5.264 \text{ \AA}$ (Figura I-2).

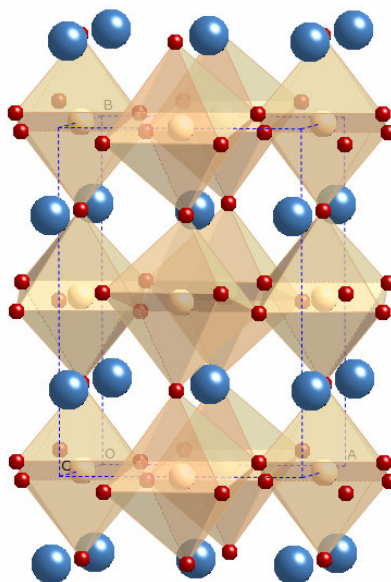


Figura I-2. Estructura del CaMnO_3 .

Un aumento del tamaño del catión da lugar a un empaquetamiento hexagonal, de forma que el BaMnO_3 adopta el tipo estructural $2H^{3,4}$, con una secuencia de capas $[\text{AO}_3] \dots hh \dots$. Cuando el Sr^{2+} ocupa esa posición se obtiene un tipo estructural intermedio entre estos dos, con una secuencia de capas $\dots hchc \dots$ que caracteriza el tipo estructural $4H\text{-SrMnO}_3^5$. Esta estructura de parámetros $a=5.449$ y $c=9.085 \text{ \AA}$ y G. E. $P6_3/mmc$ se puede describir como formada por pares de octaedros que comparten caras y a su vez, unidos a otro par de octaedros por los vértices (Figura I-3). Para esta composición se ha estabilizado el tipo estructural $6H$ cuando el material se prepara a 50 kbar y $850\text{-}1300^\circ \text{C}^6$.

Por otro lado, la sustitución parcial de Sr^{2+} por Ca^{2+} ha puesto de manifiesto la existencia de una disolución sólida $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, tipo $4H$ en el margen de composición $x=0.75\text{-}1^7$. Sin embargo, Chmaissem y col.⁸ sugieren, en materiales obtenidos por oxidación a baja temperatura a partir de óxidos con deficiencia aniónica, la estabilización de

² K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon, J. M. Longo, W. B. Yelon. *J. Solid State Chem.* **45** (1982) 71.

³ J. J. Lander, *Acta Crystallogr.* **4** (1951) 148.

⁴ A. Hardy, *Acta Crystallogr.* **15** (1962) 179.

⁵ T. Negas, R. Roth, *J. Solid State Chem.* **1** (1970) 409.

⁶ Y. Syono, S. Akimoto, K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **26** (1969) 993.

⁷ J. Töpfer, U. Pippardt, I. Voigt, R. Krieger. *Solid State Sci.* **6** (2004) 647.

⁸ O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, D. Brown, R. Kruk, P. Prior, B. Pyles, J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 134412.

compuestos con la subred aniónica completa y simetría cúbica $Pm\bar{3}m$ para $0.8 \leq x \leq 1.0$. A su vez, para $0 \leq x \leq 0.5$ se ha estabilizado una disolución sólida $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ con simetría ortorrómbica y G. E. $Pnma$ ^{8,9}. Por último en composiciones intermedias $0.6 \leq x \leq 0.7$ se obtienen fases de simetría tetragonal y G. E. $I4/mcm$ ⁸ de parámetros $\sqrt{2} a_p \times \sqrt{2} a_p \times 2a_p$.

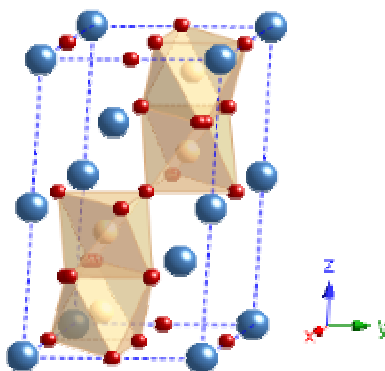


Figura I-3. Estructura del 4H-SrMnO₃.

La acomodación de las variaciones de composición aniónica en los óxidos $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ y $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ está bien establecida en el caso de $\delta=0.5$. En ambas ocasiones se estabilizan óxidos isoestructurales de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ ^{2,10,11} y $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ ^{12,13}, respectivamente, en los que el Mn^{3+} adopta una configuración de pirámide de base cuadrada (**Figura I-4**) cuyos parámetros se relacionan con los de la subcelda perovskita cúbica por medio de la expresión: $a_{225} = \sqrt{2} a_c$, $b_{225} = 2\sqrt{2} a_c$, $c_{225} = a_c$. Es interesante destacar que en este proceso de reducción de dos óxidos con distinto tipo estructural se estabiliza la misma fase $\text{A}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$, lo que sugiere que la introducción de vacantes aniónicas facilita la formación de fases cúbicas.

⁹ H. Taguchi, M. Sonoda, M. Nagao, *J. Solid State Chem.* **137** (1998) 82.

¹⁰ K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. M. Longo, *J. Solid State Chem.* **44** (1982) 89.

¹¹ V. Caignaert, M. Hervieu, N. Hguyen, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **62** (1986) 281.

¹² N. Mizutani, V. Okuma, A. Kitazawa, m. Kato, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.* **73** (1970) 1103.

¹³ V. Caignaert, N. Nguyen, M. Hervieu, B. Raveau, *Mater Res. Bull.* **20** (1985) 479.

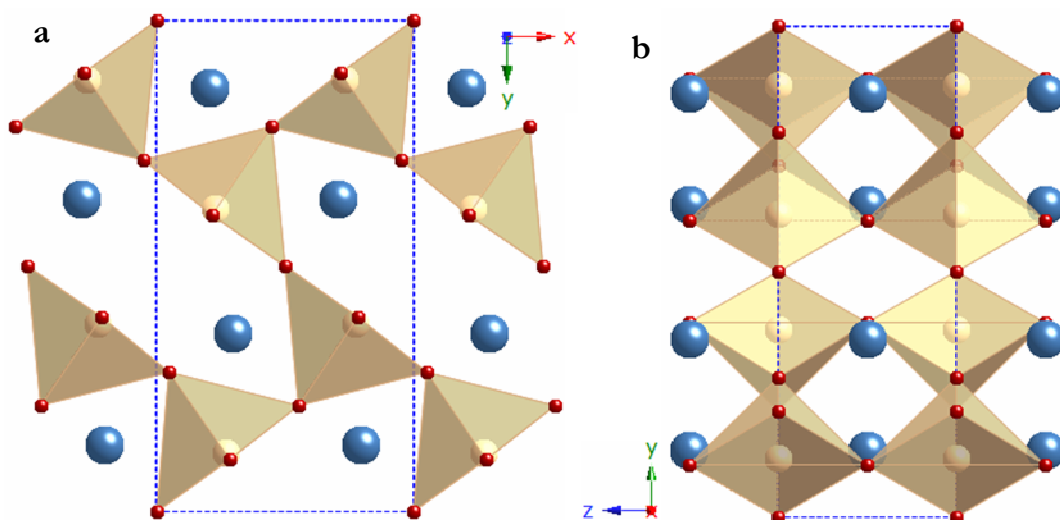


Figura I-4. Estructura tipo $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ y $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$: a) representación de una de las capas 001 y b) proyección a lo largo de [100].

La posibilidad de estabilizar óxidos ordenados con composiciones intermedias entre AMnO_3 y $\text{A}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ ha sido escasamente explorada. En el $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, el estudio microestructural realizado por Reller y col.¹⁴ en muestras con $\delta=0.2-0.5$ pone de manifiesto la presencia de distintos tipos de orden entre octaedros $[\text{MnO}_6]$ y pirámides de base cuadrada $[\text{MnO}_5]$, sin determinar las condiciones termodinámicas necesarias para obtener fases puras que permitan establecer la relación composición-estructura. Por otro lado, Zeng y col.¹⁵ han descrito fases ortorrómbicas $Pnma$ en las que las vacantes se distribuyen al azar, para $\delta=0.66$ y 0.11 . Töpfer y col.⁷ extienden este margen de composición aniónica hasta $\delta=0.3$.

Por lo que se refiere al sistema $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ ¹⁶, se ha descrito una fase de simetría cúbica para $\delta=0.26-0.38$ ⁵ y una fase de simetría ortorrómbica ($\sqrt{2} a_c \times a_c \times \sqrt{2} a_c$) para la composición $\text{SrMnO}_{2.56}$ ⁵.

Töpfer y col.⁷ sugieren que en el sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ se estabilizan, para algunos valores de x y $\delta \sim 0.25$, fases de simetría cúbica en las que las vacantes se distribuyen al azar.

A la vista de la información aparentemente contradictoria en el sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ parece necesario realizar un estudio sistemático de la acomodación de la variación de la composición aniónica utilizando técnicas de caracterización difractométricas

¹⁴ A. Reller, J. M. Thomas, F. R. S., D. A. Jefferson, M. K. Uppal, *Proc. R. Soc. Lond. A* **394** (1984) 223.

¹⁵ Z. Zeng, M. Greenblatt, M. Croft, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 8784.

¹⁶ H. Shibahara, *J. Mater. Res.*, **6**, 3 (1991) 565.

que utilicen una longitud de onda más corta, como la difracción de electrones, que permitan establecer las relaciones composición-estructura en muestras preparadas con una composición aniónica determinada con precisión rigurosa. Únicamente de esta forma es posible establecer la influencia del binomio composición-estructura en las propiedades magnéticas del sistema.

Las manganitas AMnO_3 con A=cación alcalinotérreo presentan un orden AFM denominado tipo G¹⁷ (**Figura I-5a**), de tal manera que cada Mn^{4+} se acopla antiparalelamente a los 6 átomos de Mn más próximos vía interacciones de superintercambio $t_{2g}(\text{Mn}^{4+})-2p_{\pi}(\text{O})-t_{2g}(\text{Mn}^{4+})$.

El CaMnO_3 presenta orden AFM a una $T_{\text{Néel}} \approx 123 \text{ K}$ ¹⁸. Su estructura magnética, publicada por MacChesney y col¹⁸, se describe con una celda magnética de parámetros dobles a los de la celda cristalográfica con los momentos magnéticos paralelos al eje c (**Figura I-5b**). Este óxido presenta, por debajo de la $T_{\text{Néel}}$, una componente FM de carácter muy débil debida a interacciones de tipo Dzyaloshinski-Moriya, provocadas por la distribución ortorrómbica de su estructura¹⁹.

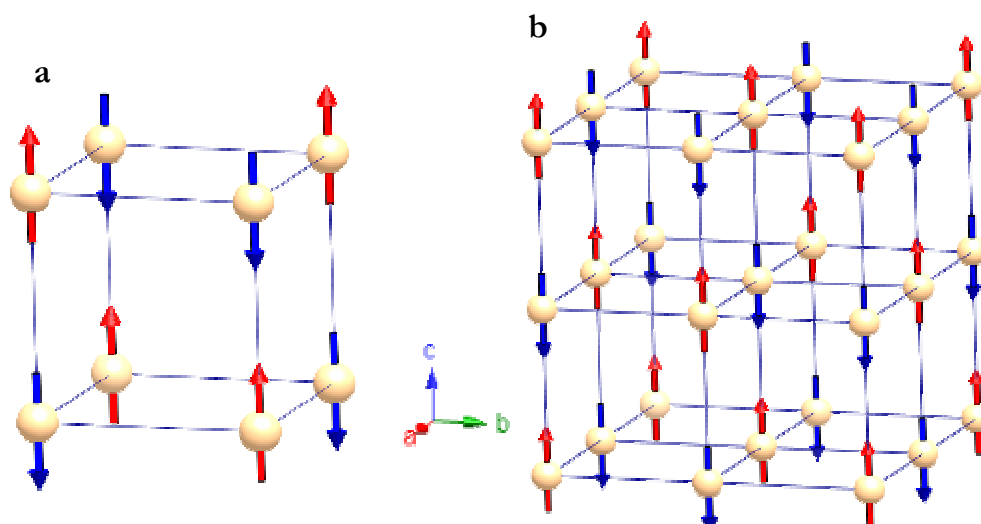


Figura I-5. a) AFM tipo G en AMnO_3 (A=alcalinotérreo) b) estructura magnética del CaMnO_3 .

¹⁷ E. O. Wollan, W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100** N 2 (1955) 545.

¹⁸ J. B. MacChesney, H. J. Williams, J. F. Potter, R. C. Sherwood, *Phys. Rev.* **164** N 2 (1967) 779.

¹⁹ V. M. Yudin, A. I. Gavrilishina, M. V. Arteméva, M. F. Bryzhina, *Sov. Phys., Solid State* **7** N8 (1966) 1856.

SrMnO_3 presenta dos transiciones PM-AF a $T \approx 278 \text{ K}^{20}$ y a $T \approx 350 \text{ K}^{21}$ que corresponden a las interacciones magnéticas entre dímeros Mn_2O_9 adyacentes e intradímeros, respectivamente.

La sustitución parcial de Ca^{2+} por Sr^{2+} en las posiciones A, en el sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3^{8,22}$, da lugar a fases ortorrómbicas para $0 \leq x \leq 0.5$ con orden AFM a baja temperatura.

La temperatura de Néel en este margen de composición, aumenta al aumentar el volumen de la celda unidad, es decir al aumentar la concentración de Sr. En las fases de simetría tetragonal $x=0.6$ y 0.7 , se siguen manteniendo las interacciones AFM tipo G, si bien la celda unidad magnética es igual a la cristalográfica $\sqrt{2} a_p \times \sqrt{2} a_p \times 2a_p$. En la parte cúbica del sistema, $x=0.8, 1$, el orden AFM da lugar a una celda magnética que es doble de la cristalográfica ($2a_p \times 2a_p \times 2a_p$).

La incorporación de vacantes aniónicas en el sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ viene acompañada por la reducción de Mn^{4+} a Mn^{3+} , y por tanto, se hacen posibles las interacciones de doble canje $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$. En el $\text{CaMnO}_{3-\delta}^{23,24}$ ($\delta=0.25$ y 0.16) estas interacciones FM de carácter débil se establecen a corta distancia en clusters de pequeño tamaño. Sin embargo, otros autores especulan con la posibilidad de que este tipo de interacciones sean del tipo D-M. En cualquier caso, hasta el momento no se ha publicado ningún estudio por DN que permita conocer la estructura magnética de estos óxidos.

Los óxidos isoestructurales $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ y $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ presentan una transición PM-AFM a temperaturas próximas a 350 K^{10} y 380 K^{25} , respectivamente. La estructura magnética del $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ ha sido determinada por Caignaert²⁶ y se describe con una celda magnética (m) que se relaciona con la cristalográfica (c) mediante la siguiente expresión: $a_m=a_c$, $b_m=b_c$ y $c_m=2c_c$. En estas fases, los oxígenos compartidos por dos pirámides contiguas pertenecen, en un caso a los planos basales de dos pirámides (O3) y, en otro, al plano basal de una pirámide y el ápice de otra (O2) (**Figura I-6**). Debido a esto, existen dos tipos de enlaces con el oxígeno, lo que da lugar a la existencia de dos tipos de interacciones

²⁰ T. Takeda, S. Ohara, *J. Phys. Soc. Japan* **37** (1974) 275.

²¹ P. D. Battle, T. C. Gibb, C. W. Jones, *J. Solid State Chem.* **74** (1988) 60.

²² J. A. Kafalas, N. Menyuk, K. Dwight, J. M. Longo, *J. Appl. Phys.* **42** N4 (1971) 1497.

²³ J. Briático, B. Alascio, R. Allub, A. Butera, A. Caneiro, M. T. Causa, M. Tovar, *Phys Rev. B* **53** (1996) 14020.

²⁴ C. R. Wiebe, J. E. Greedan, J. S. Gardner, Z. Zeng, M. Greenblatt, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 064421.

²⁵ T. Mori, K. Inoue, N. Kamegashira, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, *J. Alloys Compd.* **296** (2000) 92.

²⁶ V. Caignaert, *J. Magn. Magn. Mater.* **166** (1997) 117.

magnéticas: una interacción FM $\text{Mn}^{3+}\text{-O(3)-Mn}^{3+}$ y otra AFM $\text{Mn}^{3+}\text{-O(2)-Mn}^{3+}$. Como resultado, cada Mn^{3+} se acopla AFM con tres primeros vecinos y FM con otros dos Mn^{3+} .

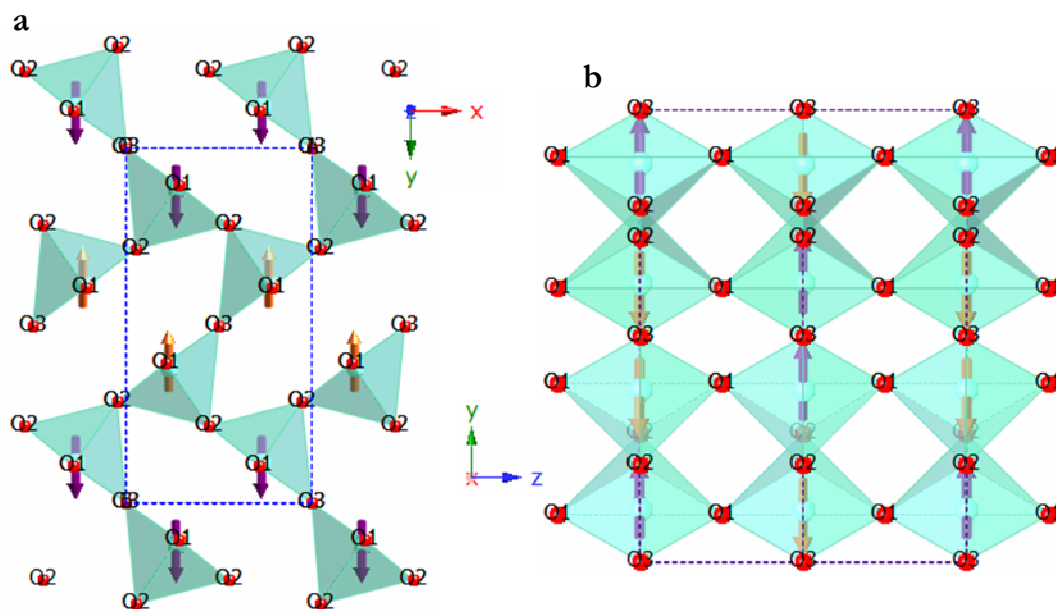


Figura I-6. Estructura magnética de $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ y $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ a) proyección [001] y b) proyección [100].

I.2. OBJETIVOS

El objetivo en este caso consiste, por un lado, en preparar y caracterizar, de manera sistemática fases en los sistemas $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ y $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$. Se intenta establecer las relaciones entre composición, microestructura y propiedades magnéticas en estos sistemas.

A pesar de los estudios llevados a cabo sobre algunas fases del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, no se ha realizado un estudio sistemático de las fases intermedias obtenidas por reducción, que relacione las variaciones de composición de la subred aniónica con sus propiedades físicas. En este sentido, se ha pretendido realizar un estudio de la acomodación de la variación de composición tanto en la subred aniónica como catiónica con el fin de determinar si estas variaciones de composición dan lugar a nuevas estructuras. Para estas nuevas estructuras, se pretende establecer modelos estructurales que justifiquen la distribución de vacantes aniónicas.

I.3. TÉRMINOS EXTREMOS DE LA SERIE $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

I.3.1. SÍNTESIS

I.3.1.a. Sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Para sintetizar estos materiales se ha utilizado el método de precursores. La descomposición del carbonato mixto con estructura tipo calcita, $\text{A}^{\text{II}}_{1-x}\text{B}^{\text{II}}_x(\text{CO}_3)$ ($\text{A}=\text{Ca}$, Mg y $\text{B}=\text{Mn}$, Fe , Co , Zn , Cd)²⁷ que contiene los cationes metálicos con la estequiometría deseada, a diferentes presiones parciales de oxígeno, permite obtener óxidos mixtos, con diferentes relaciones catiónicas, de alta homogeneidad. Conviene resaltar que tanto el CaCO_3 como el MnCO_3 , presentan estructura tipo calcita; mientras que el SrCO_3 presenta estructura tipo aragonito, de modo que la coprecipitación conjunta de los tres carbonatos no dará lugar a un carbonato mixto Ca/Sr/Mn , sino a una mezcla de carbonatos coprecipitados con la estequiometría deseada. Esta síntesis por vía húmeda consiste, por tanto, en la preparación de una solución acuosa que contenga las relaciones estequiométricas adecuadas de Ca , Sr y Mn , en forma de los correspondientes carbonatos CaCO_3 , SrCO_3 y MnCO_3 . Se han utilizado como reactivos, CaCO_3 (Aldrich, 99%), SrCO_3 (99.9% de pureza), deshidratado a 180° C durante 24 horas y MnCO_3 (Aldrich, 99.9%), previamente analizado por termogravimetría (ATG) con el fin de determinar el porcentaje de agua que contiene el producto comercial.

La fase precursora se prepara en medio acuosa, disolviendo en primer lugar el MnCO_3 en ácido nítrico (HNO_3) diluido (1 M), Prolabo, 68%. El MnCO_3 comercial presenta color marrón, debido a la presencia de una pequeña concentración de Mn^{4+} , más insoluble que Mn^{2+} (de color rosa). Para conseguir una completa disolución, se añade una pequeña cantidad de ácido cítrico monohidrato, ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), (Panreac, 99%), capaz de reducir el Mn^{4+} que contiene el reactivo.

Una vez disuelto todo el MnCO_3 , se añaden las cantidades estequiométricas necesarias de CaCO_3 y SrCO_3 . A continuación, se añade un exceso de carbonato amónico $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, (Panreac 98%), con el fin de precipitar los carbonatos conjuntamente. Los productos de solubilidad de estos precursores son similares, $(K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)=3.36 \cdot 10^{-9}$, $K_{\text{sp}}(\text{MnCO}_3)=2.24 \cdot 10^{-9}$, $K_{\text{sp}}(\text{SrCO}_3)=5.60 \cdot 10^{-10}$, permitiendo una buena coprecipitación.

²⁷ J. M. Longo, H. S. Horowitz, "Preparation and characterization of materials", Ed. J. M. Honig and C. N. R. Rao (Academic Press, New York 1981)

Esta mezcla de carbonatos se filtra y seca en un sistema de vacío al aire. El precursor así obtenido, se calienta durante 24 h a 950° C con el fin de descarbonatarlo.

Se han preparado fases precursoras en todo el margen de composición $0 \leq x \leq 1$, para valores de $x=0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.6, 0.75, 0.9$ y 1.0 (ver **Tabla I-1**). Sobre las mezclas de carbonatos obtenidas, tras coprecipitar y calcinar, se han realizado sucesivos tratamientos térmicos, entre 1000 y 1300° C en función del valor de x , en un horno al aire y con moliendas intermedias, hasta comprobar por difracción de rayos X (DRX) que se obtienen fases únicas y cristalinas. Esta caracterización previa por DRX muestra que, en el margen de composición $0 \leq x \leq 0.5$, se obtienen fases tipo perovskita con simetría ortorrómbica, mientras que en el intervalo $0.75 \leq x \leq 1$ se estabilizan perovskitas hexagonales. Únicamente, para $x=0.6$, se obtiene una mezcla de fases. En la **Tabla I-2** se recogen las composiciones para las que se han obtenido muestras puras, con sus correspondientes temperaturas de síntesis.

Para mayor simplicidad se utilizará el contenido en Sr y en O para nombrar cada muestra. Así, $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{2.98}$ será a partir de ahora ‘C09S01O2.98’.

Tabla I-1. Esquema de las fases preparadas en el sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

$\text{CaMnO}_{2.98}$ 'C1S0O2.98'	$\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{2.98}$ 'C09S01O2.98'	$\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{2.97}$ 'C07S02O2.97'	$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.99}$ 'C05S05O2.99'		$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.98}$ 'C02S07O2.98'	$\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_{2.98}$ 'C01S09O2.98'	$\text{SrMnO}_{2.99}$ 'C0S1O2.99'
				$\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.95}$ 'C04S06O2.95'	$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.96}$ 'C02S07O2.96'		
				$\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.91}$ 'ox:C04S06O2.91'	$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.98}$ 'ox:C02S07O2.98'		
				$\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.72}$ 'C04S06O2.72'	$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.60}$ 'C02S07O260'		
			$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.65}$ 'C05S05O2.65'	$\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.57}$ 'C04S06O2.57'	$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.56}$ 'C02S07O256'	$\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_{2.59}$ 'C01S09O259'	$\text{SrMnO}_{2.65}$ 'C0S1O2.65'
				$\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.48}$ 'C04S06O248'			
	$\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{2.50}$ '225:C09S01O2.50'	$\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{2.48}$ '225:C07S02O2.48'	$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.50}$ '225:C05S05O2.50'			$\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_{2.56}$ '225:C01S09O2.56'	

Tabla I-2. Fases $Ca_{1-x}Sr_xMnO_3$ preparadas, con sus correspondientes temperaturas de síntesis.

x	T _{síntesis} , °C	nombre
0.0	1000	'C1S0O2.98'
0.1	1100	'C09S01O2.98'
0.25	1200	'C07S02O2.97'
0.5	1300	'C05S05O2.99'
0.75	1100	'C02S07O2.98'
0.9	1100	'C01S09O2.98'
1.0	1100	'C0S1O2.99'

La determinación del contenido en oxígeno de estas muestras se ha llevado a cabo en una electrobalanza Cahn D-200, como se describe en la sección IV.I.2. La atmósfera de trabajo ha sido de 300 mbar H_2 /200 mbar He; la velocidad de calentamiento de $6^\circ C \cdot min^{-1}$, alcanzando una temperatura máxima de $625^\circ C$, que se mantiene hasta obtener un peso final estable. Los productos de descomposición, de acuerdo con la información suministrada por DRX, son similares en todos los casos. El proceso de reducción que tiene lugar se puede expresar según la reacción:



En la **Figura I-7** se muestra uno de los difractogramas característicos de los productos de reducción de las fases que contienen Ca y Sr en la posición A: $Ca_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{3-\delta}$. Se observan máximos correspondientes a dos fases: una fase tipo SrO y otra, en la que Ca y Mn ocupan las posiciones Na de una disolución sólida tipo NaCl, $Ca_{1-x}MnO_{2-x}$, con $x=0.5$. En el *inset* de la misma figura se muestra el diagrama de DRX de los productos de reducción de la fase $SrMnO_{3-\delta}$, donde aparecen las reflexiones características de MnO, mientras el resto de reflexiones se pueden asignar a distintos tipos de hidróxidos y oxihidróxidos de Sr^{28,29}.

²⁸ Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, vol. 13, page 41 (1976).

²⁹ Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, vol. 13, page 43 (1976).

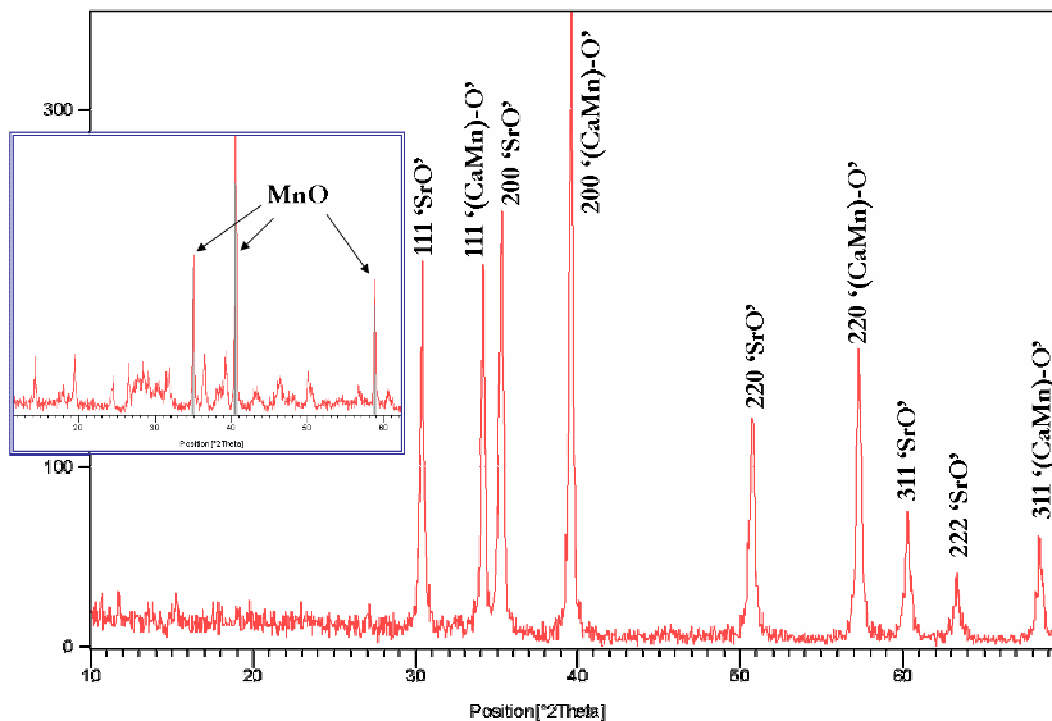


Figura I-7. Diagrama de DRX de los productos de reducción de la fase 'C05S05O2.99', indicando los máximos correspondientes a las fases con Sr y Ca-Mn. *Inset*: diagrama de DRX correspondiente a los productos de reducción de SrMnO_3 .

Un análisis detallado de los diferentes difractogramas de los productos de reducción indica que tanto la fase $(\text{CaMn})\text{O}$ como SrO pueden admitir variaciones en la composición catiónica dependiendo de la relación Ca/Sr de los materiales de partida. Efectivamente, en la **Figura I-8a** se observa que a medida que aumenta el contenido en Ca el parámetro de red del SrO disminuye respecto al valor bibliográfico ($a=5.1396 \text{ \AA}^{30}$). Esta dependencia del parámetro con la concentración de Ca sugiere la formación de una disolución sólida de composición $\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{O}_{x+y}$ ³¹ ($0 \leq y \leq \sim 0.3$). Parece, por tanto, que la presencia de Ca impide la estabilización de las fases hidratadas de Sr que se observan en el proceso de reducción de $\text{SrMnO}_{3-\delta}$. En la **Figura I-8b** se comprueba que los parámetros de red de la disolución sólida $\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_{2-x}$ (es decir $\text{Ca}_{\frac{1-x}{2-x}}\text{Mn}_{\frac{1}{2-x}}\text{O}$) presentan valores menores de los correspondientes a la relación catiónica Ca/Mn de los materiales de partida (línea punteada), lo que sugiere que esta disolución sólida presenta una relación Ca/Mn menor de

³⁰ W. Primak, H. Kaufman, R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 2043.

³¹ A. D. Robertson, P. V. P. S. S. Sastry, A. R. West, *J. Eur. Ceram. Soc.* **16** (1996) 637.

la esperada. Estos datos permiten describir la existencia de dos disoluciones sólidas como productos finales de reducción: una tipo $\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{O}_{x+y}$ y otra $\text{Ca}_{1-x-y}\text{MnO}_{2-x-y}$.

El contenido en oxígeno de las muestras preparadas se recoge en la **Tabla I-3**.

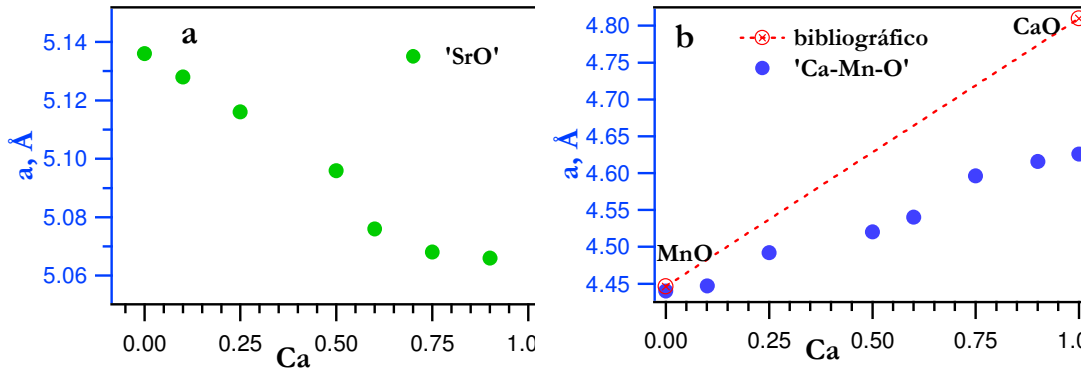


Figura I-8. Variación de los parámetros de red en función de la concentración de Ca^{2+} de las fases obtenidas como productos en los procesos de reducción. a) Fase tipo SrO; b) fase $\text{Ca}_{\frac{1-x}{2-x}}\text{Mn}_{\frac{1}{2-x}}\text{O}$.

Tabla I-3. Composiciones obtenidas y estado de oxidación medio del Mn para las muestras de la solución sólida $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Fase	Nombre	$\text{O}_{3-\delta}$
$\text{CaMnO}_{2.98}$	'C1S0O2.98'	2.98
$\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{2.98}$	'C09S01O2.98'	2.98
$\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{2.97}$	'C07S02O2.97'	2.97
$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.99}$	'C05S05O2.99'	2.99
$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.98}$	'C02S07O2.98'	2.98
$\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_{2.98}$	'C01S09O2.98'	2.98
$\text{SrMnO}_{2.99}$	'C0S1O2.99'	2.99

En la **Figura I-9a** y **b** se muestran las curvas de variación de peso en función de la temperatura. En la **Figura I-9a** se presentan las curvas correspondientes a $0 \leq x \leq 0.5$, donde se observa una meseta entre 350-400° C, que indica la existencia de una fase estable correspondiente, en todos los casos, a una composición en oxígeno próxima a 2.5. A partir

de 400° C se produce la reducción total obteniéndose los productos que se indican en la ecuación I.1. Por otro lado, en la **Figura I-9b**, correspondiente al margen de composición $0.75 \leq x \leq 1.0$, se observa que la reducción se produce de forma continua sin que se detecte ningún “plateau” característico de fases con composición en oxígeno próximas a 2.5. La meseta observada a mayores temperaturas en estas fases aparece para una composición aniónica media ≈ 2.25 , que corresponde a mezclas de fases. A partir de unos 600° C, se produce la reducción completa de acuerdo con la ecuación I.1.

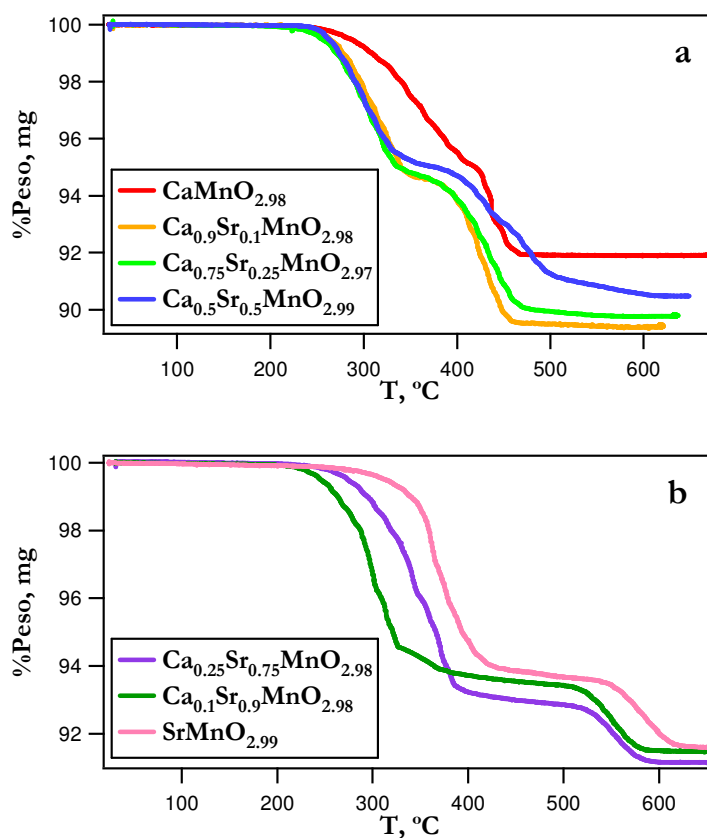


Figura I-9. Termogramas correspondientes a la serie $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ a) $0 \leq x \leq 0.5$; b) $0.75 \leq x \leq 1.0$.

I.3.1.b. Solución sólida $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$

Para aislar las fases correspondientes a esta composición aniónica, se ha empleado una electrobalanza Cahn con una atmósfera de trabajo, en todos los casos, de 100 mbar H_2 /400 mbar He. Las temperaturas de síntesis varían entre 250 y 350°C y se modifican de forma manual en función de la cinética de pérdida de peso de cada una de las fases. Para la síntesis de estas fases se comienza el proceso a una velocidad de

calentamiento de 6° C/min . Cuando aparece la meseta se mantiene constante la temperatura y se deja estabilizar temperatura y peso, para asegurar la homogeneidad en el contenido en oxígeno de las muestras.

Por esta vía de síntesis se han preparado fases con relación Ca/Sr en el extremo de mayor contenido en Ca, pero no se han logrado estabilizar fases con $x > 0.5$, debido a que no se observa una meseta que indique la existencia de una fase estable en estas condiciones de síntesis (ver **Figura I-9b**).

En el intervalo de mayor composición en x, se ha estabilizado una muestra $x=0.9$, a partir de la fase con la subred aniónica completa. Para ello, se han realizado sucesivos tratamientos térmicos entre 250 y 350° C , en un horno en atmósfera de $\text{H}_2(5\%):\text{Ar}$, hasta observar por DRX la formación de una única fase. La estequiometría aniónica del material se ha determinado posteriormente por termogravimetría.

En la **Tabla I-4** se recogen las composiciones de las muestras preparadas.

Tabla I-4. Composiciones preparadas pertenecientes a la solución sólida $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$.

Fase	Nombre
$\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{2.50}$	'225:C09S01O2.50'
$\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{2.48}$	'225:C07S02O2.48'
$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.50}$	'225:C05S05O2.50'
$\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_{2.56}$	'225:C01S09O2.56'

I.3.2. ESTUDIO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN

I.3.2.a. Sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

La evolución de las reacciones en estado sólido se ha llevado a cabo mediante DRX y el refinamiento estructural de las fases finalmente estabilizadas por el método de Rietveld.

A lo largo de la serie se obtienen, a medida que varía la composición catiónica, fases que presentan diferentes simetrías, como puede observarse en los difractogramas representados en la **Figura I-10**. Una primera disolución sólida se observa en el intervalo $0 \leq x \leq 0.5$ en el que se obtienen fases de simetría ortorrómbica y grupo espacial (G.E.) $Pnma$.

Por otra parte para $0.75 \leq x \leq 1.0$, se estabiliza una disolución sólida de simetría hexagonal $4H$, con G.E. $P6_3/mmc$.

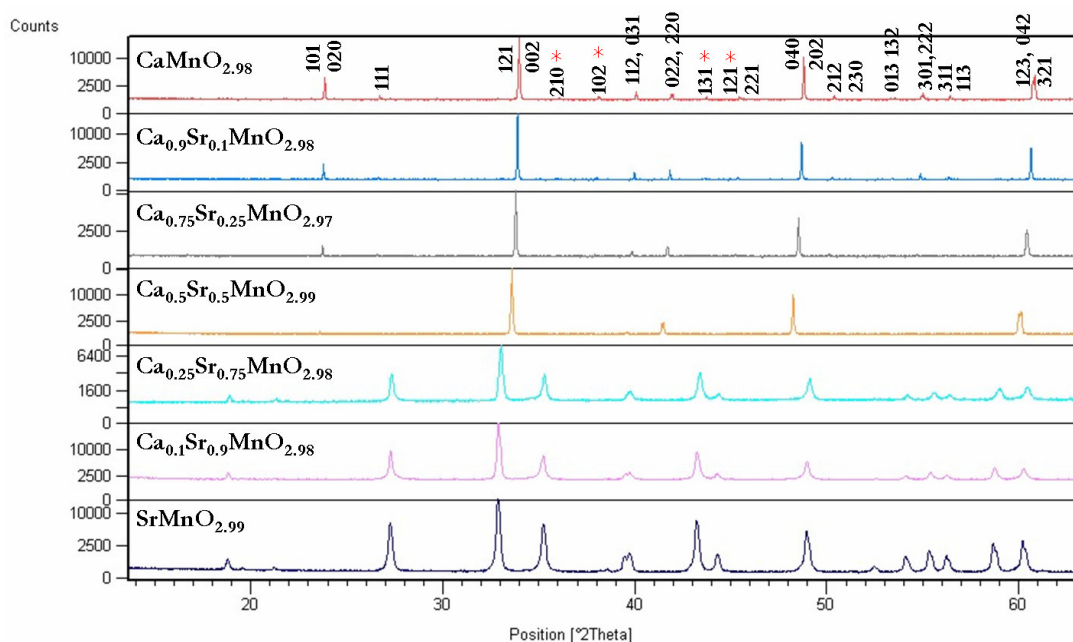


Figura I-10. Diagramas de DRX de las fases $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

En estos difractogramas se observa que en el intervalo $0 \leq x \leq 0.5$, a medida que aumenta el contenido en Sr, los máximos característicos de la distorsión ortorrómbica, marcados en la figura (*), disminuyen su intensidad.

Para el refinamiento estructural de estas fases se han utilizado las posiciones atómicas que se recogen en la **Tabla I-5**, correspondientes a los tipos estructurales CaMnO_3 ² y SrMnO_3 ²¹.

Tabla I-5. Posiciones atómicas correspondientes a CaMnO_3 ($Pnma$) y SrMnO_3 ($P6_3/mmc$).

		$Pnma$ (62)			$P6_3/mmc$ (194)			
		x	y	z		x	y	z
Ca/Sr	4c	0.034	$\frac{1}{4}$	-0.013	(1) 2a	0	0	0
					(2) 2c	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{4}$
Mn	4b	0	0	$\frac{1}{2}$	4f	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.614
O1	4c	0.491	$\frac{1}{4}$	0.065	6g	$\frac{1}{2}$	0	0
O2	8d	0.282	0.035	-0.283	12j	-0.193	-0.35	$\frac{1}{4}$

Los resultados de los refinamientos estructurales se recogen en la **Tabla I-6**. Se incluye además una estimación de la distorsión ortorrómbica de las fases $0 \leq x \leq 0.5$, representada según la relación de parámetros a/c y el ángulo Mn-O-Mn (O1, en posiciones ecuatoriales en fases ortorrómbicas y O2 en hexagonales).

Tabla I-6. Resultados del refinamiento estructural de las fases $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

	$\text{CaMnO}_{2.9}$ 8	$\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}$ 2.98	$\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}$ 2.97	$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}$ 2.99	$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}$ 2.98	$\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}$ 2.98	$\text{SrMnO}_{2.99}$
	'C1S0O2.9 8'	'C09S01O2.98'	'C07S02O2.97'	'C05S05O2.99 ,	'C02S07O2.98'	'C01S09O2.98'	'C0S1O2.9 9'
G.E.	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>P6₃/mmc</i>
a, Å	5.28103(2)	5.28959(2)	5.30926(2)	5.34126(1)	5.42071(4)	5.4404(2)	5.44859(1)
b, Å	7.45604(3)	7.47733(5)	7.5042 (3)	7.53877(2)			
c, Å	5.26637(2)	5.28288(3)	5.30217(2)	5.33801(1)	9.06725(4)	9.0749(4)	9.07796(3)
V, Å ³	207.367(1)	208.949(2)	211.169(2)	214.398(1)	230.738(4)	232.61(1)	233.392(1)
a/c	1.00278	1.00127	1.00134	1.00061	0.5978	0.5995	0.6002
Posicione s atómicas							
Ca/Sr							
x	0.0322(4)	0.0257(3)	-0.0003(6)	-0.0008(4)			
z	-0.007(8)	-0.003(1)	0.007(1)	0.0018(7)			
Mn							
z					0.6149(3)	0.6136(5)	0.6127(1)
O1							
x	0.490(1)	0.491(1)	0.452(2)	0.454(1)			
z	0.070(1)	0.078(2)	0.030(3)	-0.238(2)			
O2							
x	0.2891(9)	0.283(1)	0.223(2)	0.232(1)	-0.171(1)	-0.180(2)	-0.1747(7)
y	0.0336(8)	0.028(1)	0.0350(9)	0.0193(7)			
z	-0.286(1)	-0.281(1)	-0.222(2)	-0.238(1)	-0.344(2)	-0.361(3)	-0.350(1)
α (°)	157.5	155	162.6	158.4	78.5	80.5	80.1
B_{overall} Å ²	0.18(2)	0.17(1)	0.32(1)	0.18(9)	0.22(3)	0.11(4)	0.45(1)
Parámetr os de ajuste							
R_B	2.92	3.33	5.86	4.3	4.21	4.46	3.44
R_f	4.74	5.9	12.2	7.37	4.19	3.47	4.48
R_{wp}	4.14	4.38	5.56	3.96	4.39	4.23	6.51
R_{exp}	3.83	4.88	5.99	4.19	3.48	2.33	6.51
χ^2	1.17	0.81	0.86	0.89	1.58	3.29	2.61

En la **Figura I-11** se muestran, a modo de ejemplo, los resultados gráficos del refinamiento de las muestras $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{2.98}$ y $\text{SrMnO}_{2.98}$, donde se observa un buen ajuste entre los datos experimentales (rojo) y calculados (negro).

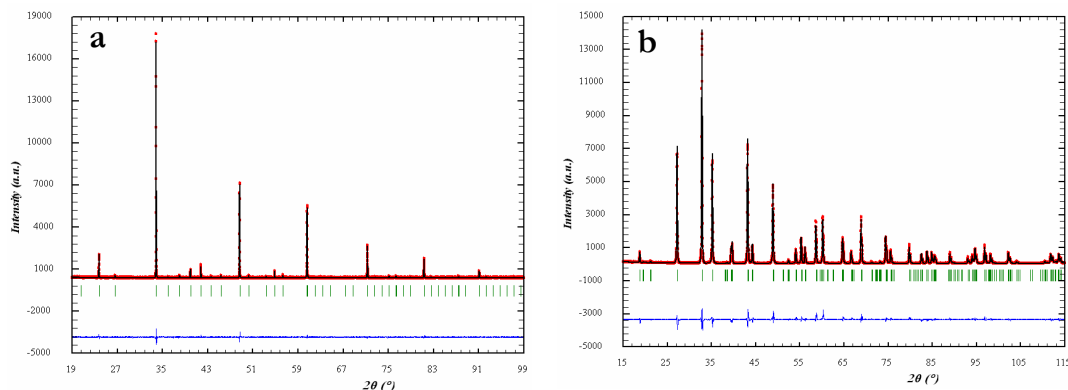


Figura I-11. Resultado gráfico del refinamiento estructural empleando el método Rietveld para las muestras a) ‘C09S01O2.98’ y b) ‘10O2.98’ (datos experimentales en rojo, calculados en negro y diferencia en azul).

A partir de los datos obtenidos de los refinamientos estructurales se representa, en la **Figura I-12a**, la variación de los parámetros de red en función de x para las fases ortorrómbicas, así como la estimación de la distorsión ortorrómbica, (a/c) . En la **Figura I-12b**, la misma variación correspondiente a las fases hexagonales.

En ambos casos se observa un aumento de los parámetros de red a medida que aumenta el contenido en Sr^{2+} de las muestras, como es de esperar debido al mayor tamaño del $^{\text{XII}}\text{Sr}^{2+}$ (1.44 Å) con relación al del $^{\text{XII}}\text{Ca}^{2+}$ (1.35 Å)³².

En la **Figura I-13** se representa ‘ $(a+c)/b$ ’ en función de x , para $0 \leq x \leq 0.5$, que permite estimar la distorsión ortorrómbica de estas fases. De esta forma se relacionan los parámetros en el plano basal, ac , con el eje b a lo largo del cual se produce el giro de los octaedros. Se incluye el valor de la deficiencia en oxígeno (δ) que, como se observa en la representación, presenta la misma variación con x que la relación ‘ $(a+c)/b$ ’.

³² R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**, (1976), 751.

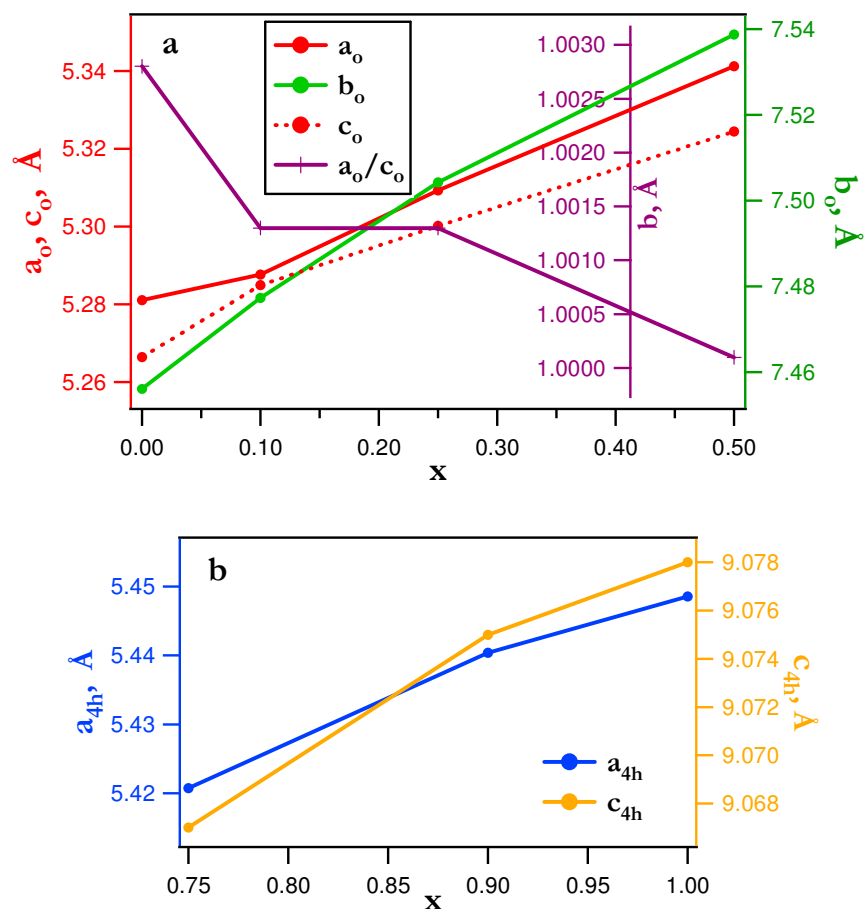


Figura I-12. Variación de los parámetros de red en función de x (Sr²⁺) en las fases de composición $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$; a) $0 \leq x \leq 0.5$ y b) $0.75 \leq x \leq 1.0$.

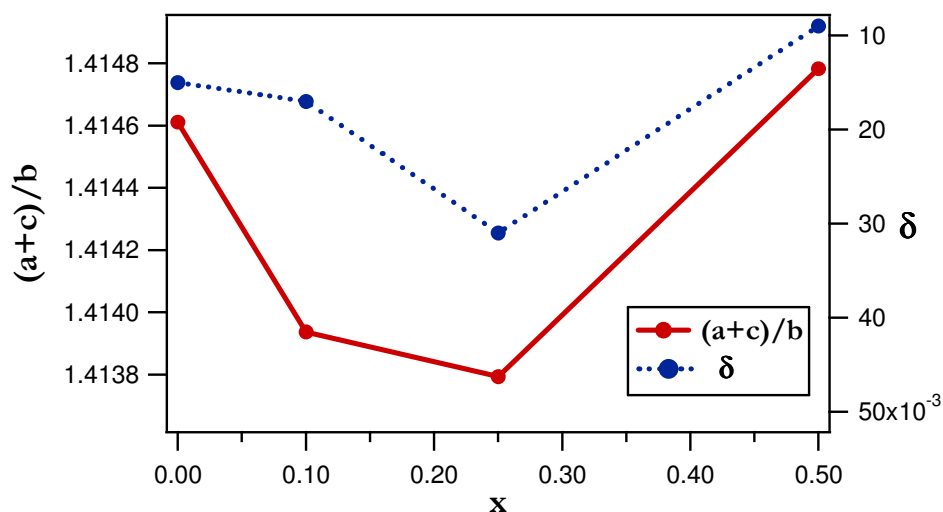


Figura I-13. Representación de la relación ' $a+c/b$ ' y del valor de no estequiometría, δ , en función de la composición para las fases de la solución sólida $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ con $0 \leq x \leq 0.5$.

Se ha llevado a cabo un análisis por difracción de electrones y microscopía electrónica de alta resolución, que ha permitido estudiar las características microestructurales de cada una de las fases, así como el mecanismo de acomodación de las variaciones de composición a lo largo de la serie.

En este sentido, en el margen de composición $0 \leq x \leq 0.5$, se obtienen diagramas SAED que están en perfecto acuerdo con los resultados obtenidos por DRX (G.E. $Pnma$). Es interesante recordar que, tanto CaMnO_3 ¹⁴, como otras perovskitas que presentan una leve distorsión ortorrómbica, dan lugar a diagramas SAED que podrían confundirse con el de una perovskita doble de parámetro $2a_c$. Efectivamente, la **Figura I-14** muestra el diagrama SAED de CaMnO_3 a lo largo de $[001]_c$. Los máximos de difracción más intensos, indexados en la figura, corresponden a los de la celda cúbica ideal (a_c). Puede pensarse, por tanto, que al menos dos de los ejes están doblados. Giros en torno a $(010)^*$ o $(100)^*$ sugieren que el tercer eje también puede estar doblado. Sin embargo, se ha demostrado³³ que en realidad este diagrama surge como consecuencia de la presencia de planos de macla que dan lugar a tres tipos de dominios, perpendiculares entre sí, en los que el eje b se orienta a lo largo de las 3 direcciones del espacio, como se muestra de manera esquemática en la **Figura I-15**. De acuerdo con esta interpretación, el diagrama de la **Figura I-14**, correspondería al intercrecimiento de estos 3 dominios.

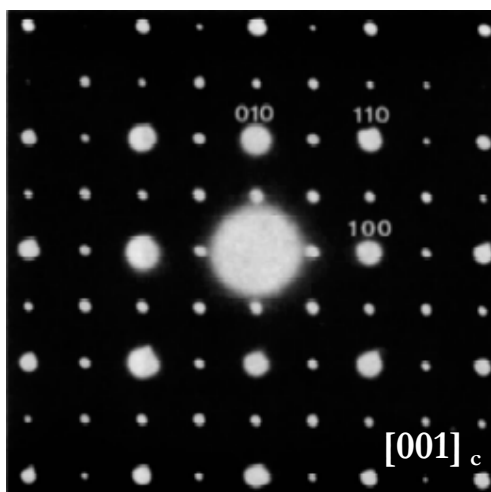


Figura I-14. Diagrama SAED correspondiente a un cristal multimaclado de CaMnO_3 a lo largo del eje de zona $[001]_c$.

³³ A. Vegas, M. Vallet-Regí, J. M. González-Calbet, M. A. Alario-Franco, *Acta Crystallogr.* **B42** (1986) 167.

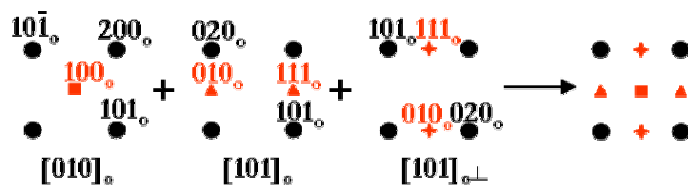


Figura I-15. Esquema representativo de los dominios que componen la macla tridimensional.

Esta situación se mantiene en todo el margen de composición en el que es estable esta fase ortorrómbica, de forma que el tamaño de los dominios disminuye al aumentar el contenido en Sr, en buen acuerdo con la disminución de la distorsión ortorrómbica. Debido a esto, para la composición $x=0.5$, donde aún se mantiene la simetría ortorrómbica, se observan pequeñas zonas con diferente orientación, como se puede apreciar en la imagen de la **Figura I-16**.

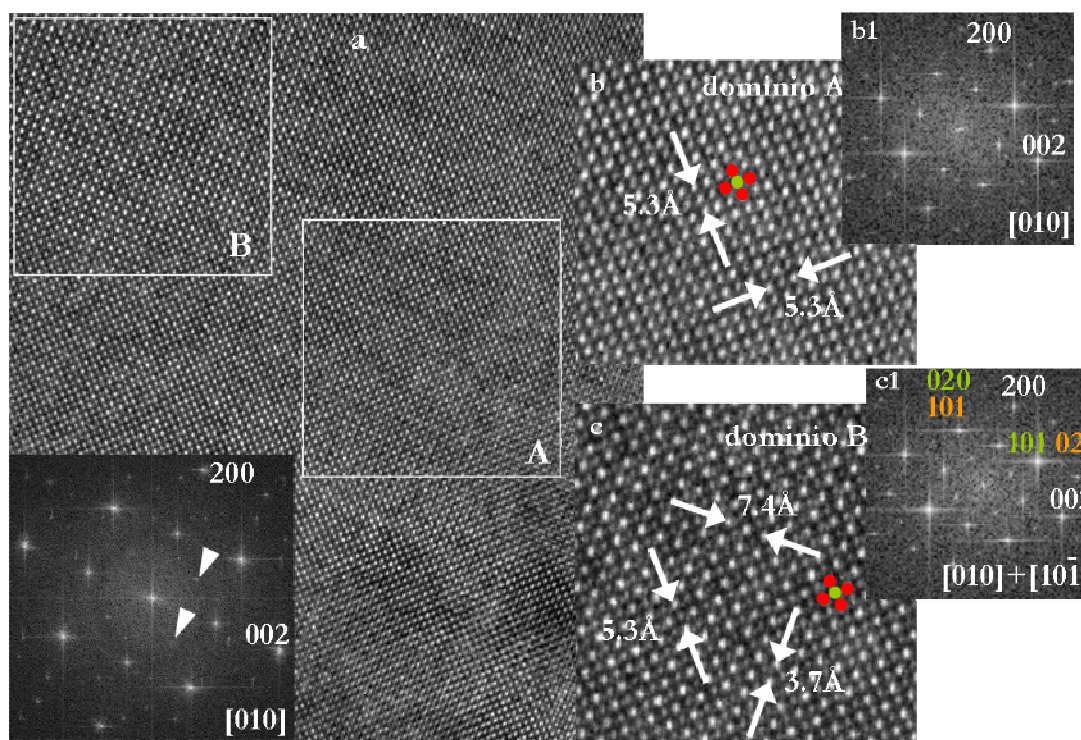


Figura I-16. a) Imagen de alta resolución a lo largo de $[010]$, con su correspondiente TF, de la fase 'C05S05O2.99' donde se observan dos dominios: A y B; b) zona ampliada del dominio A y su correspondiente TF (b1) y c) zona ampliada del dominio B con su correspondiente TF (c1).

En el margen $0.75 \leq x \leq 1.0$, los datos obtenidos por difracción de electrones están en buen acuerdo con la caracterización realizada por DRX, (simetría hexagonal 4H y G.E. $P6_3/mmc$). En la **Figura I-17a** se muestran los diagramas SAED correspondientes a las proyecciones principales de estas fases hexagonales, para la composición ‘C01S09O2.98’.

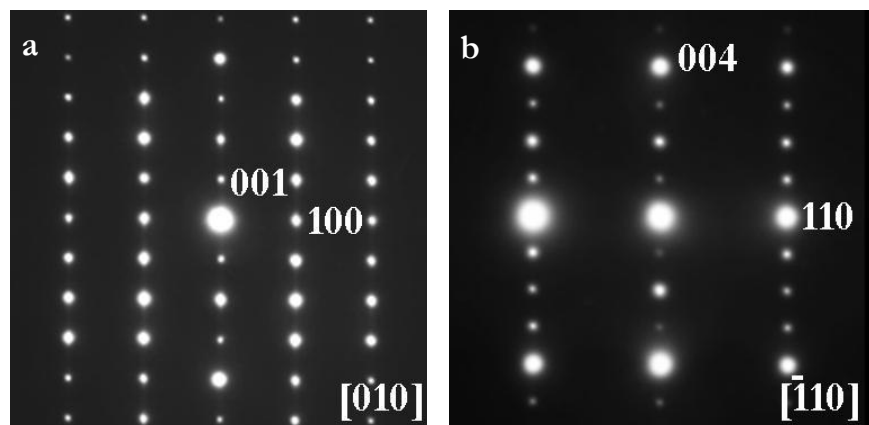


Figura I-17. Diagramas SAED a lo largo de los ejes de zona a) [010] y b) [-110] correspondientes a la fase ‘C01S09O2.98’.

En la **Figura I-18** se muestra la imagen de alta resolución a lo largo de [010], donde se observa un cristal ordenado con distancias interplanares que están de acuerdo con los parámetros de la estructura.

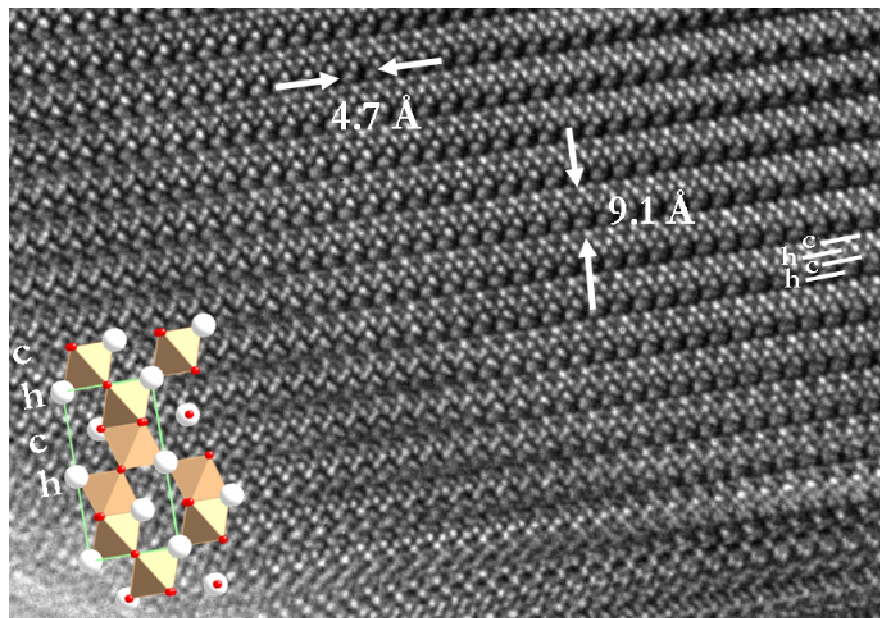


Figura I-18. a) Imagen de alta resolución a lo largo del eje de zona [010] correspondiente a ‘C01S09O2.98’.

Para todas las composiciones se obtiene el mismo tipo de diagramas SAED; sin embargo para $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.98}$, se observa un débil alargamiento de los máximos en la dirección del eje c^* a lo largo de los ejes de zona $[010]$ y $[\bar{1}10]$, (**Figura I-19**). Esta difracción difusa sugiere la existencia de desorden a lo largo de dicha dirección. Efectivamente, en la imagen de alta resolución correspondiente, (**Figura I-20**), se observan alteraciones en el ordenamiento de las capas de empaquetamiento. Se producen faltas de apilamiento debidas a la introducción de capas cúbicas extra, que dan lugar a zonas aisladas con espaciados en torno a 13 Å, que corresponden al intercrecimiento de una celda 4H (...chch...) y una capa cúbica extra.

En el intervalo $0.75 \leq x \leq 1.0$, las faltas de apilamiento observadas en la fase con mayor composición en Ca, indican una tendencia de estos materiales a la formación de fases de simetría cúbica o pseudocúbica a medida que aumenta la proporción de Ca en los mismos. La variación de composición en estas fases hexagonales se acomoda por la introducción de capas cúbicas extra en la estructura, que relajan las tensiones en el interior del cristal.

Llegados a este punto es importante señalar que para una composición $x=0.6$, que constituye el límite de las dos series estudiadas, los intentos por aislar una fase con la subred aniónica completa dan lugar a mezclas de fases con simetrías hexagonal y pseudocúbica.

Puede concluirse, por tanto, que la sustitución de Sr por Ca en $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ da lugar a dos disoluciones sólidas: una de simetría ortorrómbica para $0 \leq x \leq 0.5$ y otra, de simetría hexagonal para $0.75 \leq x \leq 1$.

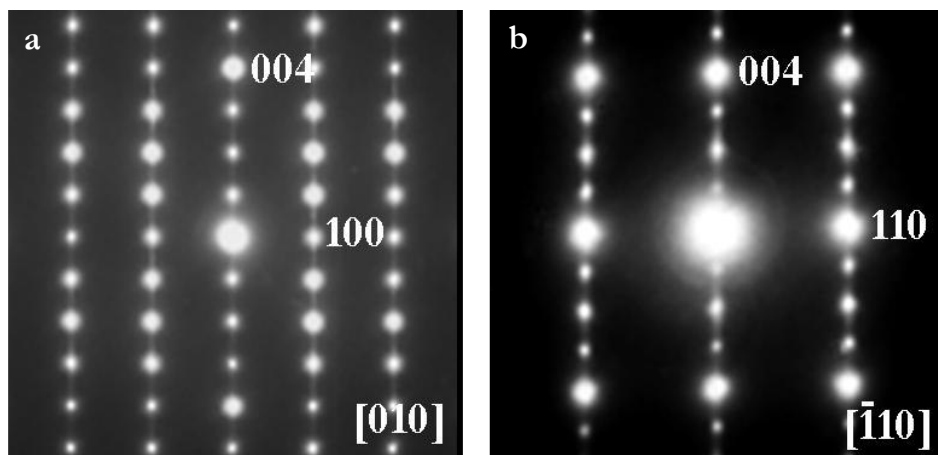


Figura I-19. Diagramas SAED a lo largo de los ejes de zona a) $[010]$ y b) $[\bar{1}10]$ correspondientes a la composición 'C02S07O2.98'.

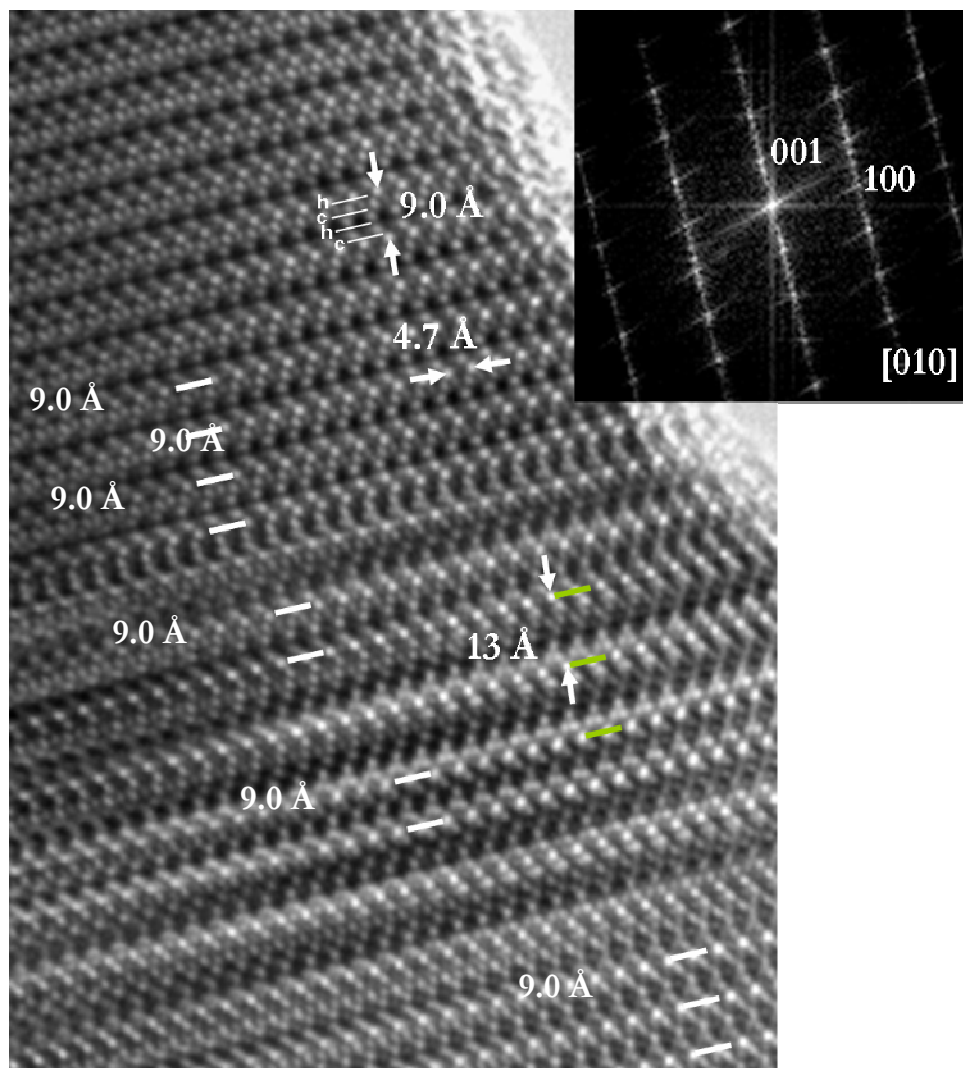


Figura I-20. Imagen de alta resolución con su TF, de la fase 'C02S07O2.98'.

I.3.2.b. Solución sólida $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$

El estudio estructural llevado a cabo sobre este sistema muestra que se obtienen, en todo el margen de composición, fases únicas con simetría ortorrómbica y G.E. *Pham*, como las descritas para los extremos de la serie $\text{CaMnO}_{2.5}$ ¹⁰ y $\text{SrMnO}_{2.5}$ ¹³.

Los datos obtenidos por DRX se han refinado empleando el método de Rietveld a partir de las posiciones atómicas descritas en la bibliografía para $\text{CaMnO}_{2.5}$ y $\text{SrMnO}_{2.5}$ (Tabla I-7).

Tabla I-7. Posiciones atómicas correspondientes a $CaMnO_{2.5}$ y $SrMnO_{2.5}$.

x	y	z		<i>Pbam</i>		x	y	z
0.2847	0.3631	0.5	Sr	4h	Ca	0.2990	0.3610	0.5
0.2583	0.1236	0	Mn	4g	Mn	0.2826	0.1201	0
0.2790	0.0912	0.5	O1	4h	O1	0.2875	0.1027	0.5
0.5530	0.2259	0	O2	4g	O2	0.080	0.2824	0
0	0	0	O3	2b	O3	0	0	0

Para todas las composiciones se obtienen buenos ajustes. El resultado gráfico del ajuste correspondiente a la fase ‘225:C05S05O2.50’ se muestra, a modo de ejemplo, en la **Figura I-21**.

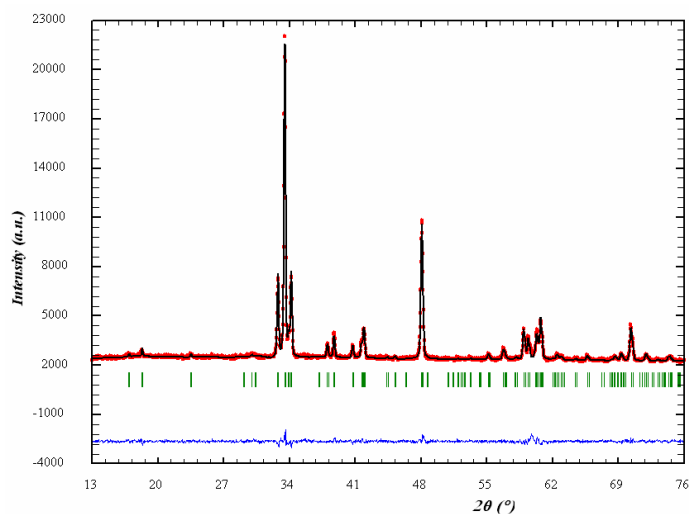


Figura I-21. Resultado gráfico del refinamiento estructural por el método de Rietveld correspondiente a la fase ‘225:C05S05O2.50’. (Color rojo: experimental, negro: calculado y azul: diferencia).

Los parámetros de red, posiciones atómicas y volúmenes de celda, así como los factores que resultan del ajuste se recogen en la **Tabla I-8**. Se incluye una estimación de la distorsión ortorrómbica, calculada como $2a/b$, para las muestras preparadas.

Tabla I-8. Parámetros estructurales y relación 2a/b del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$

	$\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{2.50}$	$\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{2.48}$	$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.50}$	$\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_{2.56}$
	'225:C09S01O2.50'	'225:C07S02O2.48'	'225:C05S05O2.50'	'225:C01S09O2.56'
	,	,	,	,
a, Å	5.43834(1)	5.44268(2)	5.46519(1)	5.47288(1)
b, Å	10.2772(2)	10.3415(4)	10.49027(2)	10.4999(4)
c, Å	3.75694(3)	3.76549(2)	3.78088(3)	3.78571(2)
V, Å³	209.979(2)	211.942(1)	216.763(1)	217.546(1)
2a/b	1.0583	1.0526	1.04195	1.04245
Ca/Sr				
x	0.3038(4)	0.3007(4)	0.2953(3)	0.2945(3)
y	0.3643(3)	0.3628(3)	0.3639(2)	0.3640(2)
Mn				
x	0.2753(4)	0.2746(5)	0.2715(5)	0.2701(5)
y	0.1178(2)	0.1184(3)	0.1192(3)	0.1189(3)
O1				
x	0.296(1)	0.288(1)	0.293(1)	0.289(2)
y	0.0996(7)	0.1003(8)	0.0994(7)	0.1025(9)
O2				
x	0.048(1)	0.061(1)	0.039(1)	0.044(2)
y	0.2811(7)	0.2807(7)	0.2707(8)	0.2797(9)
B_{over} Å²	0.18(4)	0.19(4)	0.12(2)	0.10(2)
Parámetros ajuste				
R_B	6.78	4.22	4.86	6.33
R_f	4.25	4.89	5.46	5.8
R_{wp}	16.2	2.3	2.22	3.92
R_{exp}	12.41	2.15	1.99	3.84
χ²	1.7	1.15	1.24	1.04

En la **Figura I-22a** se representa la variación de los parámetros de red y en la **Figura I-22b** la distorsión ortorrómbica en función de x. Se observa un aumento de los parámetros al aumentar el contenido en Sr^{2+} , como es de esperar debido al aumento del

radio iónico medio en las posiciones A. Sin embargo, esta tendencia no tiene carácter lineal. El cambio de pendiente observado a partir de $x=0.5$ puede ser debido a que la muestra $x=0.9$ presenta un contenido aniónico ligeramente superior al resto.

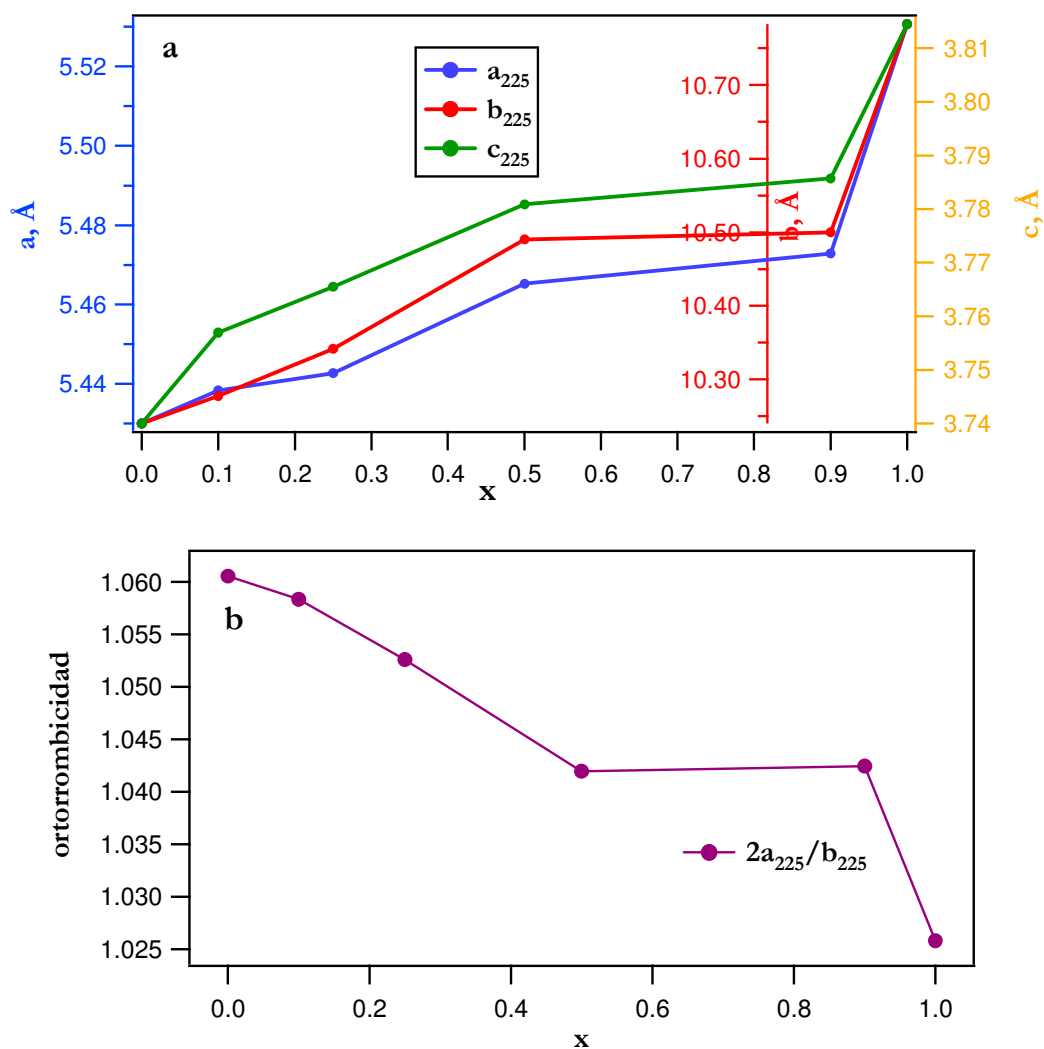


Figura I-22. a) Variación de los parámetros de red con x del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$; b) variación de la distorsión ortorrómbica en función de x .

Los diagramas SAED concuerdan con las extinciones propias del G.E. $Pnma$ ($0kl$, $k=2n+1$; $h0l$, $h=2n+1$; $h00$, $h=2n+1$; $0k0$, $k=2n+1$) descrito en la bibliografía para $\text{CaMnO}_{2.5}$ y $\text{SrMnO}_{2.5}$. En todas las composiciones se obtienen diagramas SAED equivalentes. En la **Figura I-23** se muestran, a modo de ejemplo los correspondientes a las principales proyecciones de la estructura, para la muestra $\text{CaSrMn}_2\text{O}_{5.0}$.

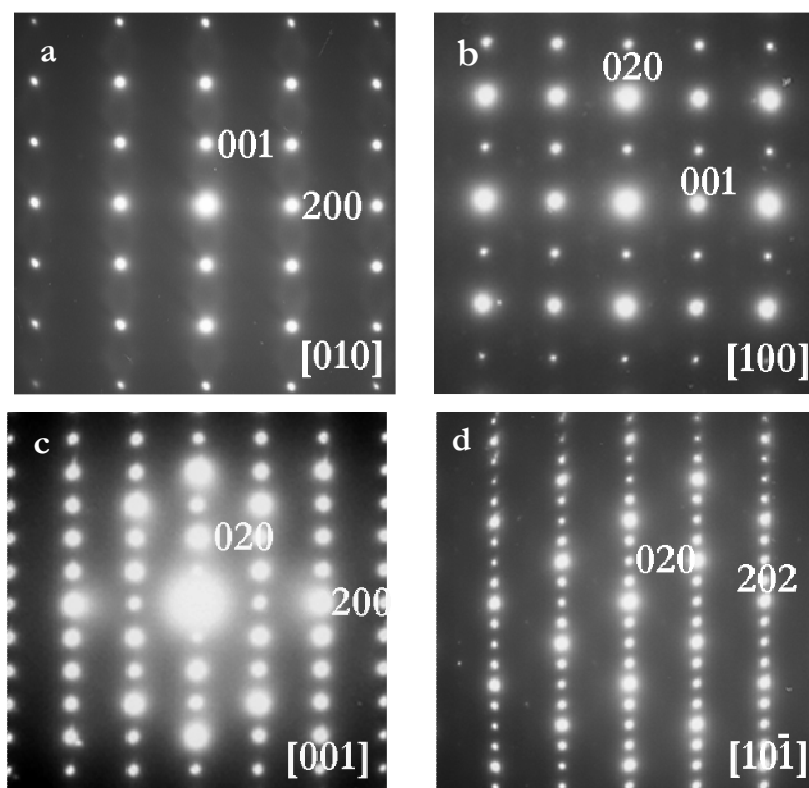


Figura I-23. Diagramas SAED correspondientes a los ejes de zona a) [010], b) [100], c) [001] y d) [10-1] para la muestra $\text{CaSrMn}_2\text{O}_{5.0}$.

En la **Figura I-24** se muestra la imagen de alta resolución a lo largo del eje de zona [10-1]. Se trata de un cristal aparentemente ordenado, con distancias interplanares que están de acuerdo con la información suministrada por DRX.

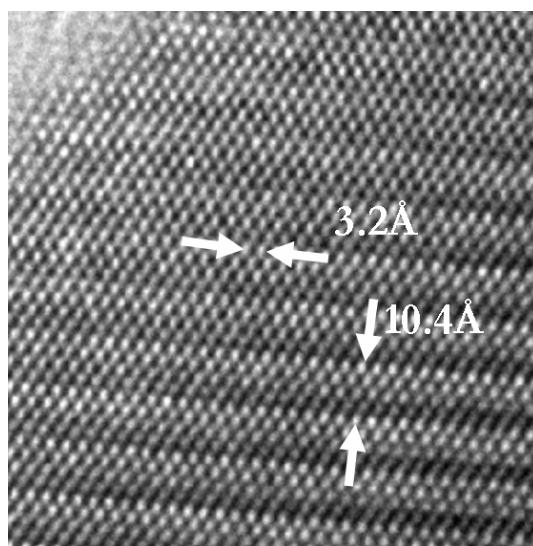


Figura I-24. Imagen de alta resolución a lo largo del eje de zona [10-1], correspondiente a la muestra '09O2.50₂₂₅'.

Una característica frecuentemente observada en estas fases es la presencia de maclas. Efectivamente, el diagrama SAED a lo largo de $[10\bar{1}]$ (**Figura I-25**) y su imagen correspondiente (**Figura I-26**) ponen de manifiesto la presencia de dominios girados entre sí 60° .

En la **Figura I-26b-c**, se muestra una ampliación de dos de estos dominios y sus correspondientes transformadas de Fourier.

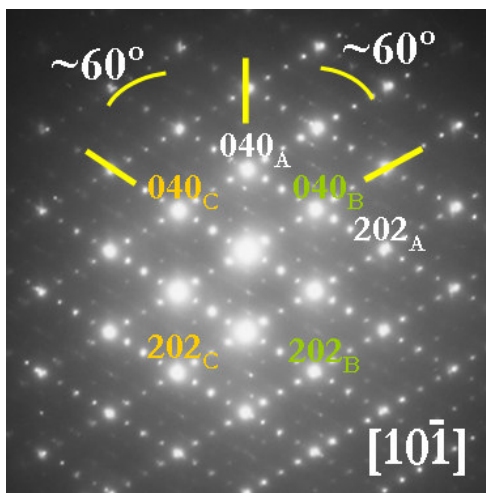


Figura I-25. Diagrama SAED correspondiente al eje de zona $[10\bar{1}]$ de la muestra ‘225:C05S05O2.50’.

La distorsión ortorrómbica de estas fases varía con la composición catiónica (ver **Figura I-22b**), disminuyendo al aumentar el contenido en Sr.

Una vez más, de igual forma a lo observado en otras perovskitas con la subred aniónica completa, se observa una marcada tendencia a la aparición de maclas cuando el giro de las unidades geométricas $[\text{BO}_n]$ (ya sean octaedros, pirámides o tetraedros) se aproxima a 180° , es decir, disminuye la distorsión. Podemos concluir, por tanto, que entre $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ y $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ se estabiliza una solución sólida $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_5$ en todo el margen de composición, que acomoda la variación de composición por medio de una disminución de la distorsión ortorrómbica al aumentar el valor de x .

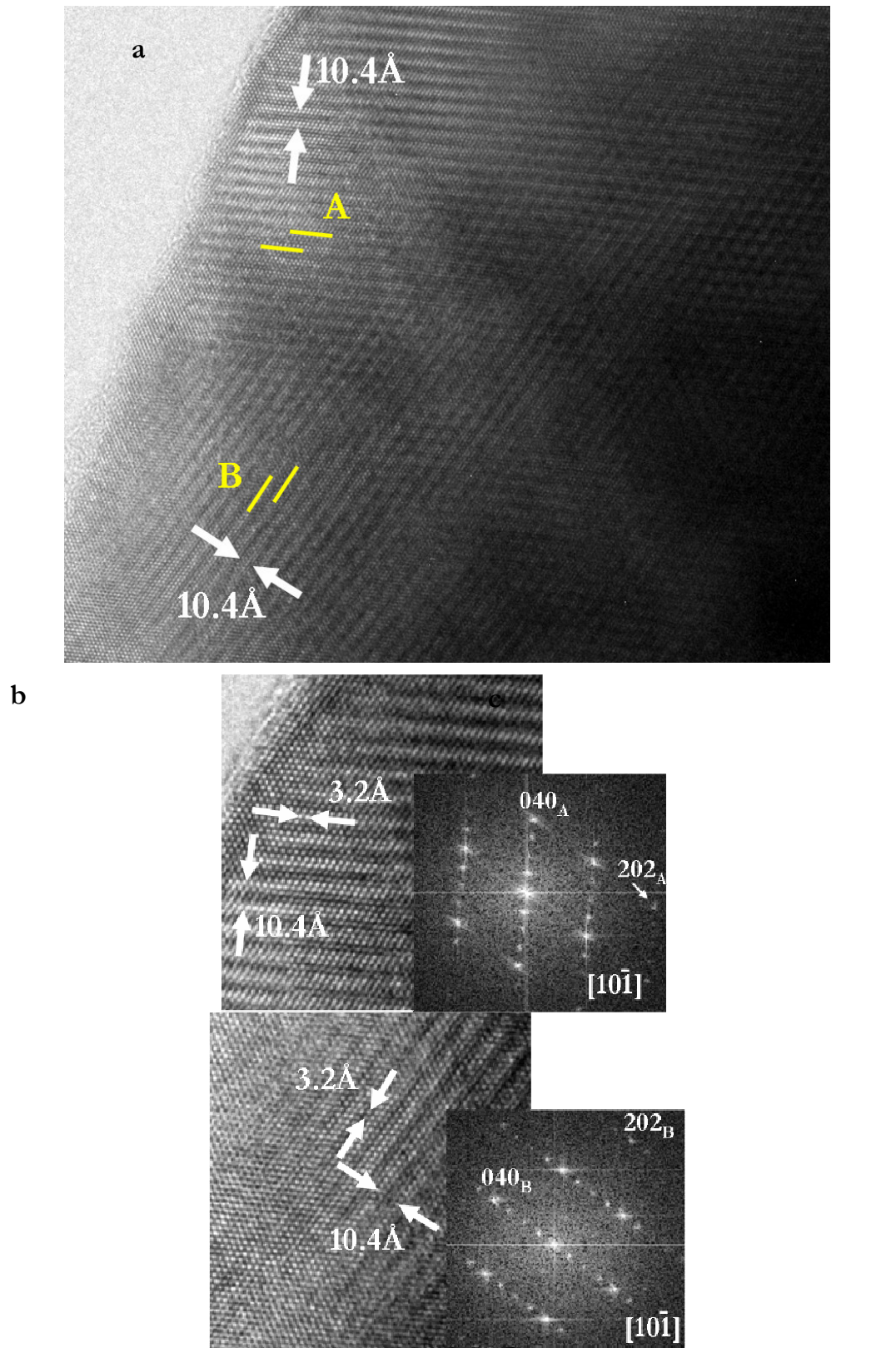


Figura I-26. a) Imagen de alta resolución a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]$ de la muestra $\text{CaSrMn}_2\text{O}_{5.0}$. b) y c) zonas ampliadas de los dos dominios de macla con sus correspondientes TF.

I.4. ACOMODACIÓN DE LA DEFICIENCIA ANIÓNICA EN $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.5$)

I.4.1. SÍNTESIS

A partir de las muestras de composición en oxígeno próxima a 3.0 (previamente descritas en el capítulo I.3) se han realizado diferentes tratamientos térmicos en distintas atmósferas de trabajo con objeto de obtener muestras con contenidos en oxígeno intermedios entre 2.5 y 3.0. Los tratamientos térmicos y atmósferas de trabajo empleados para la síntesis de estas muestras se recogen en la **Tabla I-9**. El contenido aniónico se ha determinado por termogravimetría en la balanza Cahn, (**Tabla I-9**).

El proceso de síntesis en todos los casos se ha comenzado desde temperaturas inferiores, aumentando en tratamientos sucesivos, con moliendas intermedias y seguimiento del proceso mediante DRX hasta la obtención de fases puras.

Utilizando la electrobalanza Cahn en el proceso de síntesis se ha preparado una fase de composición catiónica $x=0.4$ y contenido aniónico cercano a 2.5, que no pertenece a la solución sólida $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$. Las vacantes aniónicas no se encuentran ordenadas, ya que por este procedimiento de síntesis no ha sido posible aislar fases $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ con $x \geq 0.4$.

Tabla I-9. Condiciones de síntesis y composición de las muestras con deficiencia aniónica del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0 < x < 0.5$).

Composición	Nomenclatura	T _{sint} , ° C
$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.65}$	'C05S05O2.65'	1150/N ₂
$\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.95}$	'C04S06O2.95'	1300
$\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.72}$	'C04S06O2.72'	1100/N ₂
$\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.57}$	'C04S06O2.57'	1200/N ₂
$\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.48}$	'C04S06O2.48'	Cahn*
$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.96}$	'C02S07O2.96'	1365
$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.60}$	'C02S07O2.60'	1250/N ₂
$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.56}$	'C02S07O2.56'	1275/N ₂
$\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_{2.59}$	'C01S09O2.59'	1300/N ₂
$\text{SrMnO}_{2.65}$	'C0S1O2.65'	1300/N ₂

*Preparada en la electrobalanza Cahn a T~300° C y 0.1 bar H₂/0.4 bar He.

I.4.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN

I.4.2.a. $0 \leq x \leq 0.25$; Mezcla de fases

Los intentos para obtener fases de composición aniónica reducida en este margen de composición han conducido a mezclas de fases entre las soluciones sólidas $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ y $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$.

I.4.2.b. $x=0.5$: $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.65}$ ('C05S05O2.65')

La generación de vacantes oxígeno en las fases de composición $x=0.5$ y superiores conduce a la estabilización de materiales de mayor simetría que los de partida. En la **Figura I-27** se muestra el diagrama de DRX, obtenido para $x=0.5$, comparado con el correspondiente a la misma composición catiónica con la subred aniónica completa, que presenta simetría ortorrómbica. Se observa en algunas reflexiones, ampliadas en la parte inferior, la desaparición del desdoblamiento de los máximos debido a la distorsión ortorrómbica. Así mismo, se observa la ausencia de los máximos característicos de dicha distorsión.

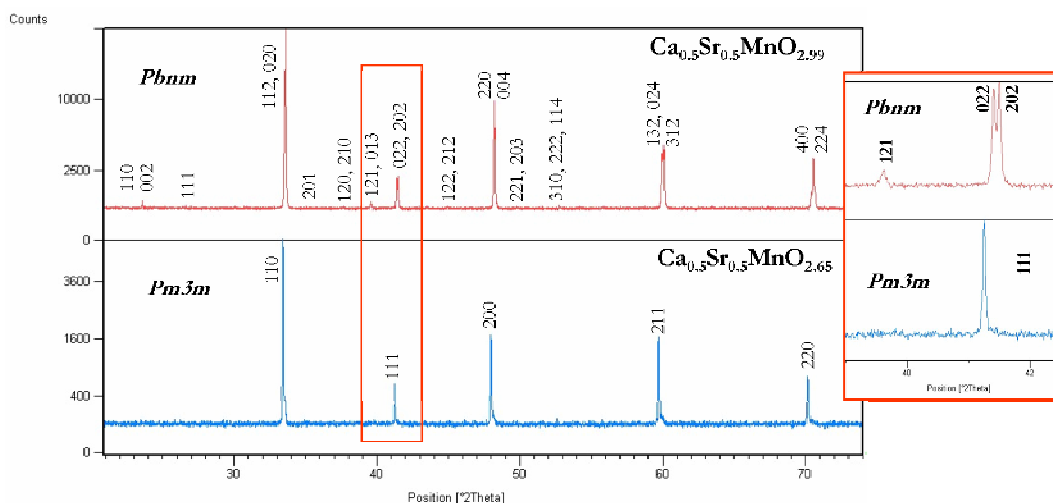


Figura I-27. Diagramas de DRX correspondientes a las fases $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.99}$ 'C05S05O2.99' y $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.65}$ 'C05S05O2.65'.

Esta nueva fase se indexa de acuerdo con una simetría cúbica y G.E. $Pm\bar{3}m$. El ajuste por el método de Rietveld de los datos de DRX se lleva a cabo empleando las

posiciones atómicas correspondientes al aristotipo del tipo estructural perovskita, SrTiO_3 ³⁴ (Tabla I-10). Los resultados del refinamiento se recogen, junto con los del resto de fases de estequiometría reducida, en la Tabla I-11.

Tabla I-10. Posiciones atómicas correspondientes al SrTiO_3 ($Pm\bar{3}m$) (221).

Ca/Sr (1b)	$x=\frac{1}{2}, y=\frac{1}{2}, z=\frac{1}{2}$	Mn (1a)	$x=0, y=0, z=0$	O1(3d)	$x=0, y=0, z=\frac{1}{2}$
------------	---	---------	-----------------	--------	---------------------------

Tabla I-11. Resultados del refinamiento estructural para el sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.5$).

Composición	$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.65}$	$\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.95}$	$\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.57}$	$\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.48}$
	'C05S05O2.65'	'C04S06O2.95'	'C04S06O2.57'	'C04S06O2.48'
a, Å	3.79052(1)	5.34155(1)	3.80138(1)	3.80734(1)
b, Å				
c, Å		7.57830(2)		
V, Å ³	54.462(1)	216.225(1)	54.932(1)	55.191(1)
Posiciones atómicas				
O2				
x		0.231(2)		
y		0.269(1)		
$B_{\text{over}} \text{ Å}^2$	0.35(3)	0.26(2)	0.14(3)	0.27(4)
Parámetros ajuste				
R_B	4.01	4.77	3.92	4.13
R_f	3.18	3.79	3.1	4.52
R_{wp}	9.04	4.08	8.75	5.44
R_{exp}	9.71	4.36	9.76	4.33
χ^2	0.87	0.88	0.8	1.58
Composición	$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.96}$	$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.56}$	$\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_{2.59}$	$\text{SrMnO}_{2.65}$
	'C02S07O2.96'	'C02S07O2.56'	'C01S09O2.59'	'C0S1O2.65'
a, Å	5.36306(1)	3.81737(2)	3.85196(2)	3.85431(2)
b, Å				
c, Å	7.57784(2)			
V, Å ³	217.957(1)	55.628(1)	57.154(1)	57.259(1)
$B_{\text{over}} \text{ Å}^2$	0.18(1)	0.61(4)	0.17(5)	-0.14(2)
Posiciones atómicas				
O2				
x		0.231(2)		
y		0.2690(7)		
Parámetros ajuste				
R_B	3.84	3.06	7.27	7.13
R_f	4.39	2.49	3.89	5.39
R_{wp}	5.74	8.96	6.35	7.02

³⁴ J. Hutton, R. J. Nelmes, *Acta Crystallogr. A*, **37** (1981) 916.

R_{exp}	5.24	6.86	5.4	4.65
χ^2	1.2	1.71	1.37	2.28

El estudio microestructural está de acuerdo con lo observado por DRX, aunque presenta una situación ligeramente más compleja. Se obtienen diagramas SAED como los presentados en la **Figura I-28** en los que, además de los máximos característicos de una fase cúbica $Pm\bar{3}m$, se observa difracción difusa en varias direcciones, lo que sugiere la existencia de clusters en los que las vacantes se ordenan a corta distancia.

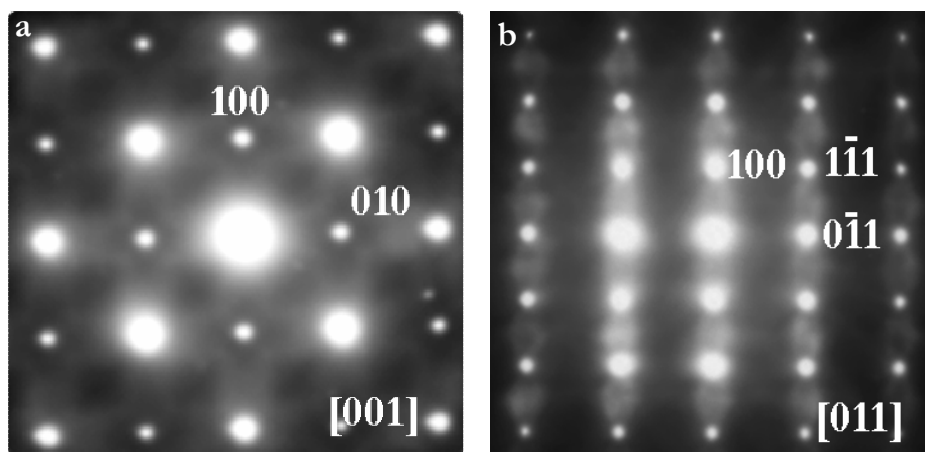


Figura I-28. Diagramas SAED correspondientes a los ejes de zona a) [001] y b) [011] para la fase 'C05S05O2.65'.

En la **Figura I-29a** se muestra la imagen de alta resolución correspondiente al eje de zona [001]. Esta imagen muestra una variación irregular del contraste, de acuerdo con la difracción difusa observada en el diagrama SAED. La diferencia de contraste se aprecia mejor en una zona ampliada de la imagen, **Figura I-29b**, sobre la que se ha calculado un perfil de intensidades, que muestra más claramente dicha diferencia. Un análisis más detallado de varias zonas del cristal puede sugerir la existencia de una cierta periodicidad de orden 4 y de orden 2 que se encuentra desordenada en clusters de diferentes dimensiones.

Además de la difracción difusa, se encuentran en algunos cristales, proyecciones como las mostradas en la **Figura I-30**, donde se observa en **a**, un máximo de intensidad débil que dobla la dirección $[1\bar{1}1]$ y equivalentes (marcado con una flecha en la figura) y en **b**, máximos difusos que doblan la dirección $[021]$ y equivalentes. Estos máximos no están permitidos en un G.E $Pm\bar{3}m$ y sugieren, en el primer caso, la existencia de zonas del cristal con orden a corta distancia donde la celda estaría doblada en las tres direcciones, mientras

en el segundo sugiere orden a corto alcance a lo largo de, al menos, un eje principal de la estructura. Esta situación podría explicarse por la existencia de orden catiónico a corto alcance, ya que la composición de la muestra presenta 50% de Ca^{2+} y Sr^{2+} .

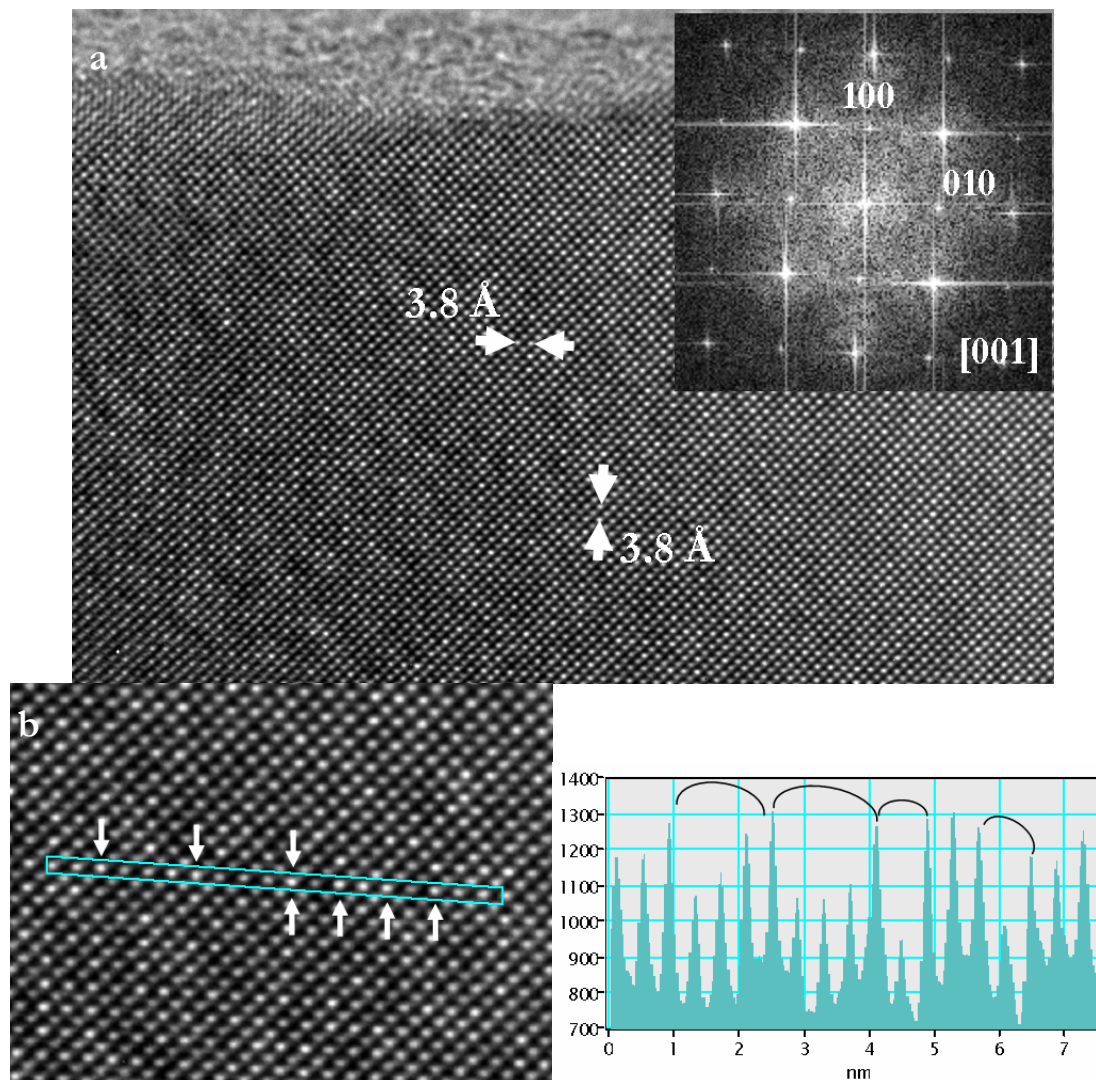


Figura I-29. a) Imagen de alta resolución a lo largo del eje de zona [001] de la muestra 'C05S05O2.65'; b) zona ampliada de esta imagen y perfil de intensidades a lo largo del eje.

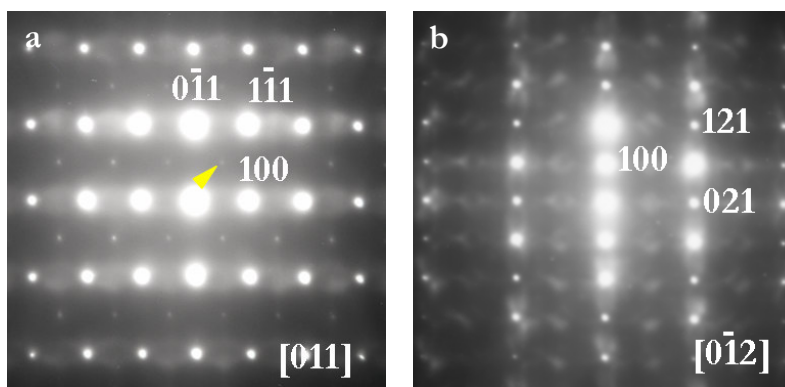


Figura I-30. Diagramas SAED a lo largo de los ejes de zona a) $[011]$ y b) $[012]$ correspondiente a la muestra 'C05S05O2.65'

En la **Figura I-31a** se muestra la imagen de alta resolución a lo largo del eje de zona $[011]$. Un primer análisis de la imagen muestra un material ordenado con distancias interplanares de 2.7 y 3.8 Å correspondientes a los espaciados d_{0-10} y d_{100} de una perovskita cúbica. Se observan además pequeñas variaciones de contraste (zona 1 de la imagen) que sugieren un orden adicional. Con el fin de resaltar dicho orden, se ha realizado la correspondiente TF y sobre ella se han seleccionado los máximos extra a lo largo de la dirección $(1\bar{1}1)^*$ y equivalentes para reconstruir la imagen que se presenta en la **Figura I-31b**. En esta imagen se observa, en algunas zonas, una alternancia de contrastes a lo largo de la dirección $(0\bar{1}1)$ lo que parece confirmar el orden catiónico a corto alcance en esa dirección.

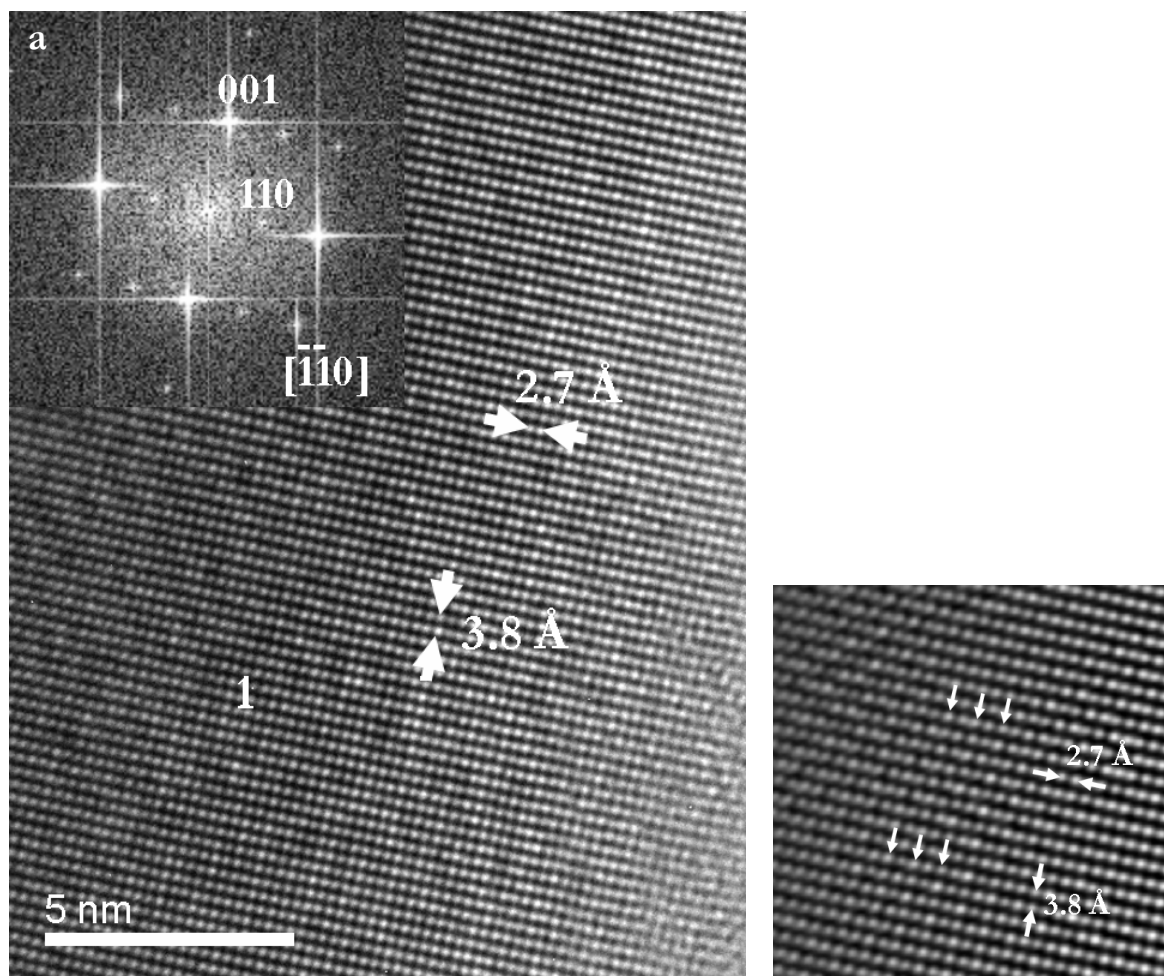


Figura I-31. a) Imagen de alta resolución a lo largo del eje de zona [011] correspondiente a la muestra 'C05S05O2.65' b) imagen filtrada de la zona 1.

I.4.2.c. Fases reducidas y re-oxidada para $x=0.6$

I.4.2.c.1. $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.95}$ 'C04S06O2.95'

Para esta relación catiónica no ha sido posible aislar una fase única con la subred aniónica completa, como se ha visto anteriormente. Sin embargo, el tratamiento térmico a menor presión parcial de oxígeno, empleando mayores temperaturas, permite estabilizar una fase pura con contenido aniónico 2.95, 'C04S06O2.95'.

El estudio por DRX muestra que se trata de un material con simetría tetragonal y G.E. $I4/mcm$. El refinamiento estructural de los datos por el método de Rietveld se ha realizado empleando como modelo de partida las posiciones atómicas del material $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ (Tabla I-12). Los resultados del ajuste se muestran en la Tabla I-11.

Tabla I-12. Posiciones atómicas correspondientes al compuesto $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ ⁸ empleado.

<i>I4/mcm (140)</i>				
		x	y	z
Ca/Sr	4d	0	1/2	0
Mn	4c	0	0	0
O1	4a	0	0	1/4
O2	8h	0.23	0.27	0

En la **Figura I-32** se muestran los diagramas SAED correspondientes a los ejes de zona $[001]$ y $[1\bar{1}1]$, que presentan simetría tetragonal y G.E. $I4/mcm$, de acuerdo con los datos de DRX. En la proyección $[001]$ se observan máximos $(hk0)$ con $(h, k) = (2n+1)$ de intensidad muy débil que no se pueden asignar a una celda tetragonal, y que podrían corresponder a la presencia de pequeños dominios ortorrómicos posiblemente debidos a zonas ligeramente ricas en Ca.

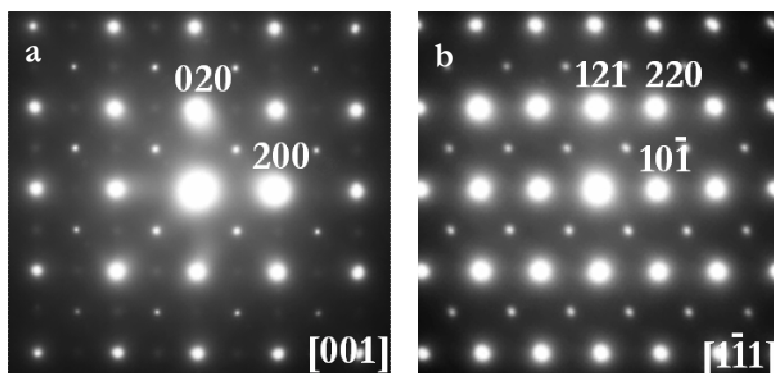


Figura I-32. Diagramas SAED a lo largo de los ejes de zona a) $[001]$ y b) $[1\bar{1}1]$ para la muestra ‘C04S06O2.95’.

I.4.2.c.2. $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.57}$ ‘C04S06O2.57’

A partir de la fase ‘C04S06O2.95’, y en condiciones más reductoras –mayor temperatura y atmósfera de nitrógeno–, se ha aislado una fase pura con composición ‘C04S06O2.57’. El estudio por DRX muestra que se trata de una única fase de simetría cúbica, con G.E. $Pm\bar{3}m$. El refinamiento estructural de esta fase tomando el mismo

modelo de partida que para la anteriormente descrita, ‘C05S05O2.65’ (Tabla I-10), proporciona un buen ajuste, cuyos resultados se muestran en la Tabla I-11.

En la Figura I-33 se representa el diagrama de DRX de la muestra ‘C04S06O2.57’, junto con el correspondiente a la fase tetragonal ‘C04S06O2.95’. Se observa la variación de simetría de tetragonal a cúbico al reducir el contenido aniónico. Los máximos correspondientes a las reflexiones (004) y (220) en la fase tetragonal dan lugar a un máximo único en la cúbica (200).

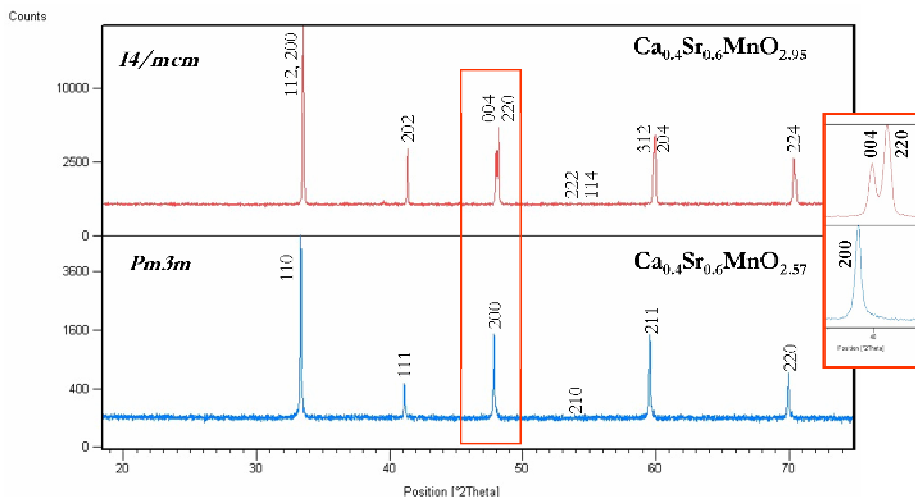


Figura I-33. Diagramas de DRX correspondientes a las fases ‘C04S06O2.95’ de simetría tetragonal y ‘C04S06O2.57’ de simetría cúbica.

En la Figura I-34 se muestra el diagrama SAED a lo largo del eje de zona [001] donde se observa una situación análoga a la de la fase cúbica ‘C05S05O2.65’, con presencia de difracción difusa en diferentes direcciones del plano basal, debido nuevamente a la distribución desordenada de clusters de vacantes aniónicas.

Este desorden se pone de manifiesto en la imagen de alta resolución correspondiente, Figura I-35, donde se observa alternancia de contrastes claros y oscuros en diferentes direcciones del plano basal.

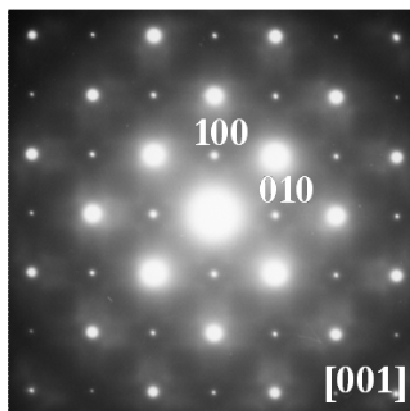


Figura I-34. Diagrama SAED correspondientes al eje de zona [001] de la muestra 'C04S06O2.57'.

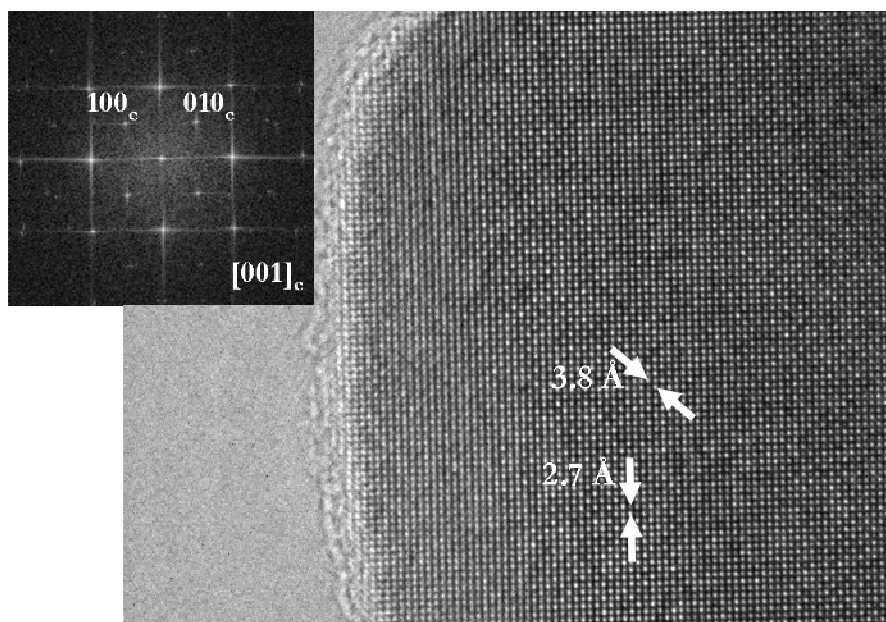


Figura I-35. Imagen de alta resolución correspondiente al eje de zona [001] para la muestra de composición 'C04S06O2.57'.

Se observa, además, en algunos cristales, e incluso en diferentes zonas del mismo cristal, situaciones de orden a más largo alcance, como se muestra en la imagen de la **Figura I-36a**. El diagrama SAED correspondiente a esta imagen muestra la existencia de una superestructura de orden 5 a lo largo de $(100)^*$, **Figura I-36b**, que corresponde a una fase de tipo Ruddlesden-Popper (RP) de estequiometría $\text{A}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$, en la que dos capas perovskita alternan con una tipo NaCl. Efectivamente, en la imagen se observan zonas ordenadas con distancias interplanares de 19 \AA y 3.8 \AA que corresponden a los espaciados

d_{001} y d_{100} del término $n=2$ de la serie homóloga RP ($\text{A}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ ³⁵). La TF de esta zona del cristal (**Figura I-36c**) es la característica de este término de la serie de Ruddlesden-Popper. Así mismo se observan otras zonas en el cristal donde las distancias interplanares corresponden a la fase de simetría cúbica anteriormente descrita.

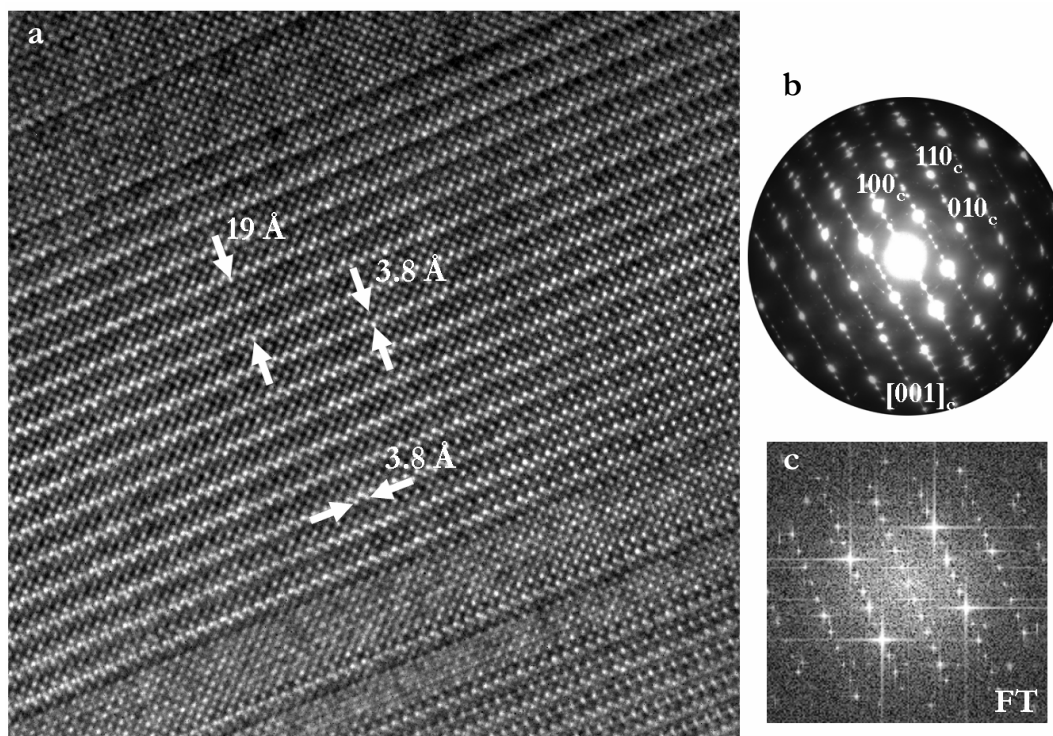


Figura I-36. a) Imagen de alta resolución b) diagrama SAED y c) TF correspondientes a un cristal con desorden de la fase ‘C04S06O2.57’.

I.4.2.c.3. $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.48}$ ‘C04S06O2.48’

El estudio por DRX muestra un difractograma similar al de la composición ‘C04S06O2.57’, con parámetros de red ligeramente superiores, como es de esperar debido al mayor porcentaje de Mn^{3+} , de mayor radio iónico que Mn^{4+} ($r_{\text{Mn}^{3+}}(\text{V})=0.58 \text{ \AA}$, $r_{\text{Mn}^{4+}}(\text{VI})=0.54 \text{ \AA}$)³².

En la **Figura I-37** se muestra el resultado gráfico del refinamiento estructural para la fase ‘C04S06O2.48’, tomando como modelo de partida el arquetipo SrTiO_3 (G.E. $Pm\bar{3}m$) (**Tabla I-10**). Se observa un buen ajuste entre los datos experimentales y calculados.

³⁵ S. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Cryst.* **11** (1958) 54.

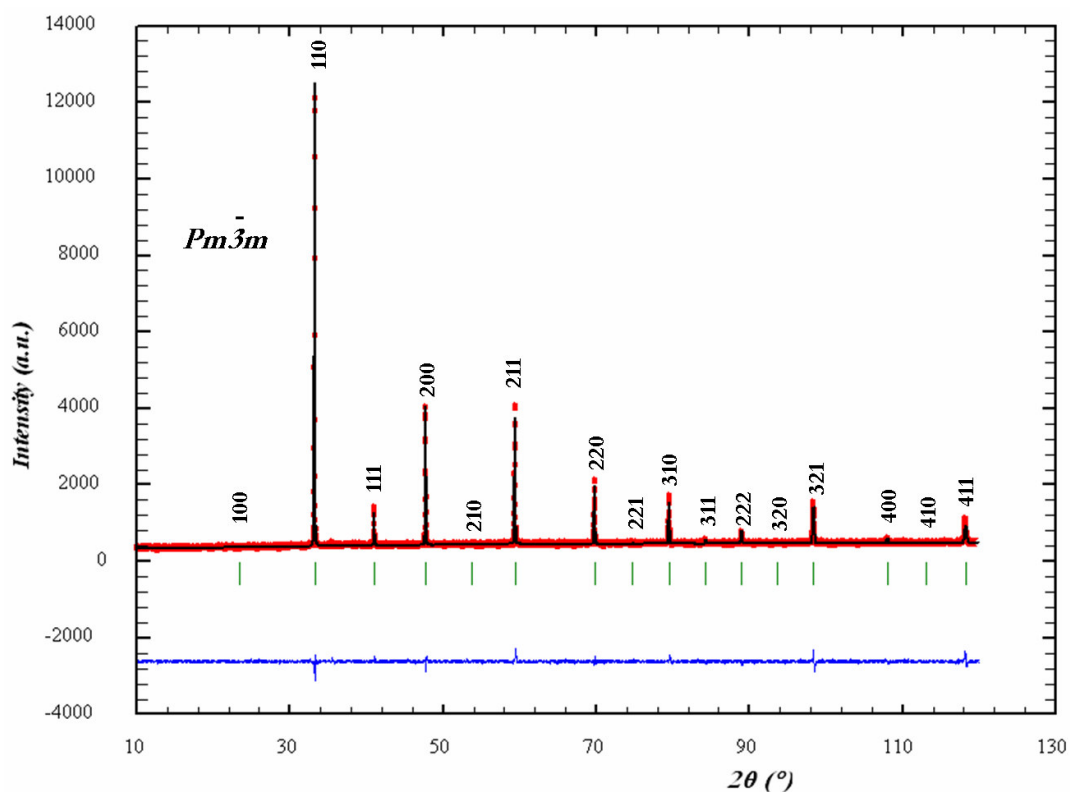


Figura I-37. Resultado gráfico del refinamiento estructural para la muestra 'C04S06O2.48'.

El estudio microestructural de este material muestra diagramas SAED en los que aparecen las reflexiones características de una celda cúbica. No se observan los diagramas SAED característicos de una fase perteneciente a la solución sólida $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$. Sin embargo, como se muestra en las proyecciones correspondientes a los ejes de zona $[011]$ y $[0-12]$, (Figura I-38), aparece difracción difusa doblando las direcciones $(100)^*$ y $(021)^*$, respectivamente, indicando la existencia de un cierto orden a corto alcance de las vacantes.

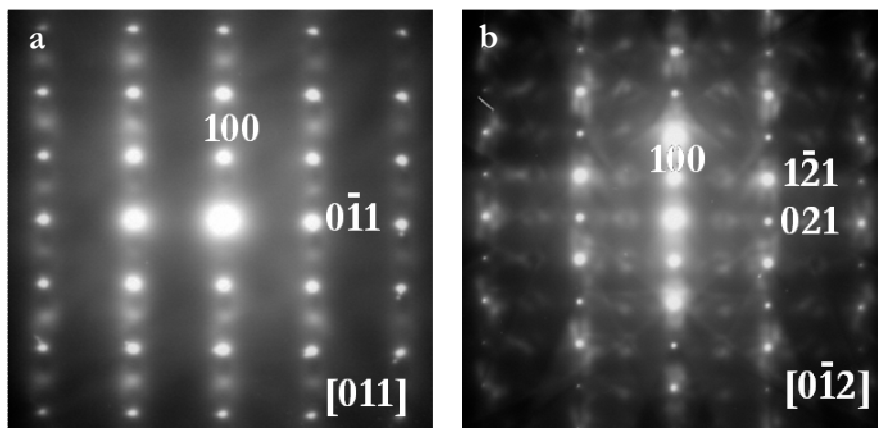


Figura I-38. Diagramas SAED correspondientes a los ejes de zona a) [001], b) [011] y c) [0-12] pertenecientes a la fase ‘C04S06O2.48’

Además, la proyección [001], mostrada en la **Figura I-39a**, presenta máximos débiles que doblan las direcciones principales $(100)_c^*$ y $(010)_c^*$ (marcado con cuadrados), característicos de una superestructura de orden 4 a lo largo de la dirección $(110)_c^*$ y equivalentes (marcado con triángulos). El orden en esta proyección recuerda al observado en la correspondiente al plano basal de las fases de la solución sólida $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$. En la **Figura I-39** se comparan las proyecciones del plano basal de estas dos estructuras, observando, como se indica con círculos, que el diagrama de difracción de la fase ‘C04S06O2.48’ (**Figura I-39a**) puede describirse como la superposición de dos dominios tipo $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ (**Figura I-39b**) girados 90° . El contenido aniónico de esta fase es equivalente al de una fase $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$, lo que está de acuerdo con una estructura en la que todo el Mn se encuentra en un entorno de pirámides de base cuadrada, aunque el orden no se produce a lo largo del todo el cristal, como en las fases $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$.

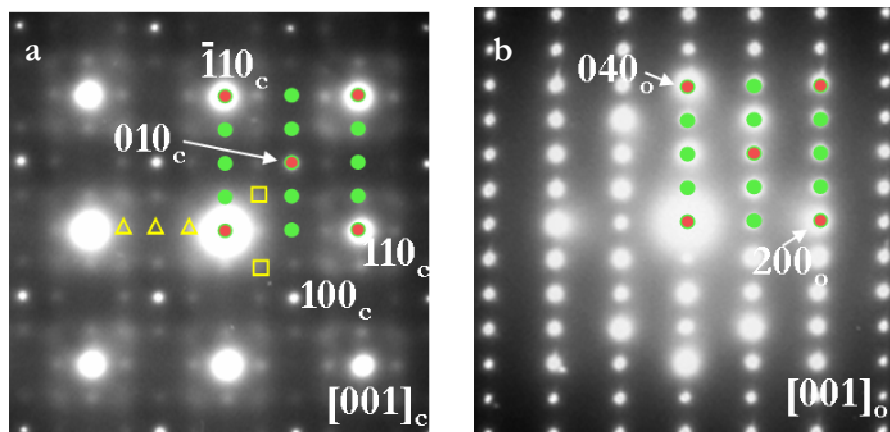


Figura I-39. Diagramas SAED de la proyección del plano basal a) para la fase ‘C04S06O2.48’ y b) correspondiente al sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$.

La imagen de alta resolución correspondiente al diagrama SAED de la **Figura I-39a** se muestra en la **Figura I-40**. Sobre esta imagen se han obtenido los perfiles de intensidad en las direcciones (010) y (110), correspondientes a las zonas indicadas en la imagen (zonas b y c). Estos perfiles muestran una clara alternancia de intensidades, que sugiere la existencia de orden 4 y orden 2 a corto alcance, y que corresponde a los máximos de difracción de intensidad débil que aparecen en el diagrama SAED. En una imagen ampliada, que se muestra en la **Figura I-41**, se observa la diferente distribución de contrastes a lo largo de las direcciones $(110)_c$ y $(\bar{1}10)_c$.

A pesar de presentar una composición aniónica ~ 2.50 , en esta fase no se alcanza el orden a largo alcance observado para menores composiciones en x, que dan lugar a fases del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$. Parece que la cinética de generación de vacantes de forma ordenada es más lenta para $x \geq 0.6$, y que la estabilización de forma más o menos rápida (por reacción en la balanza Cahn) de esta fase da lugar a un material con orden de vacantes, pero a nivel de pequeños clusters en el cristal.

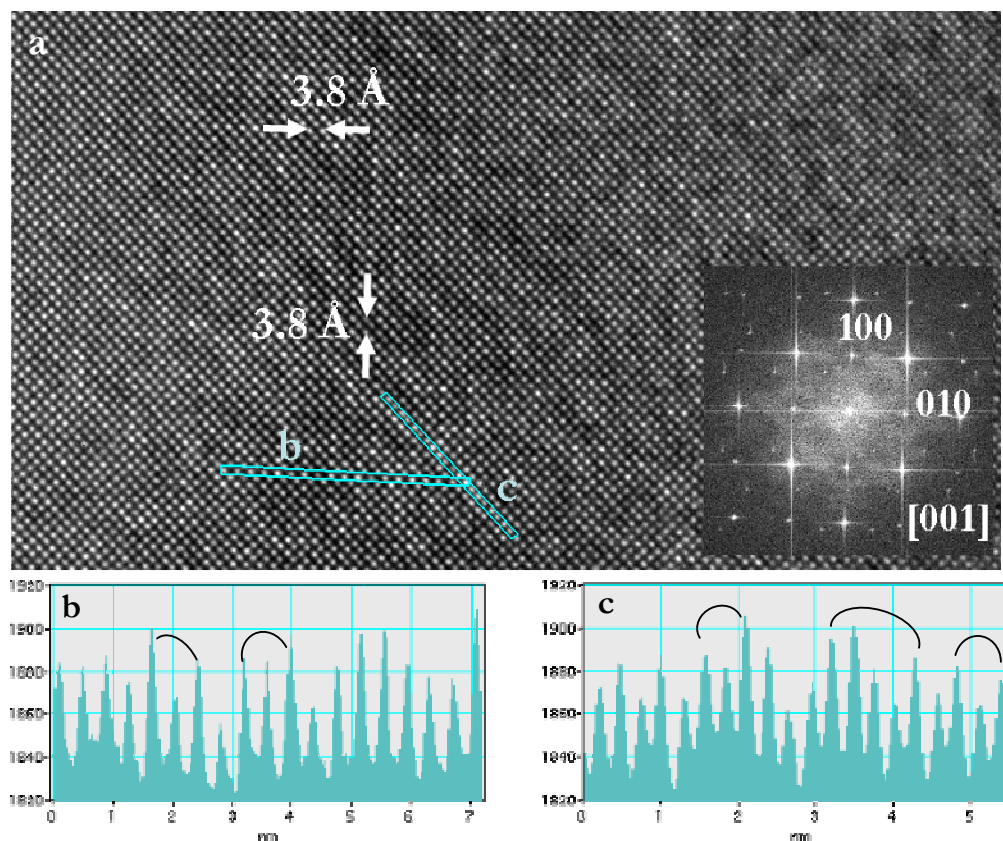


Figura I-40. Imagen de alta resolución correspondiente al eje de zona [001] de la muestra 'C04S06O2.48' con su TF; b) perfil de intensidad en la dirección (010) y c) en la dirección (110), correspondientes a las zonas marcadas en la imagen.

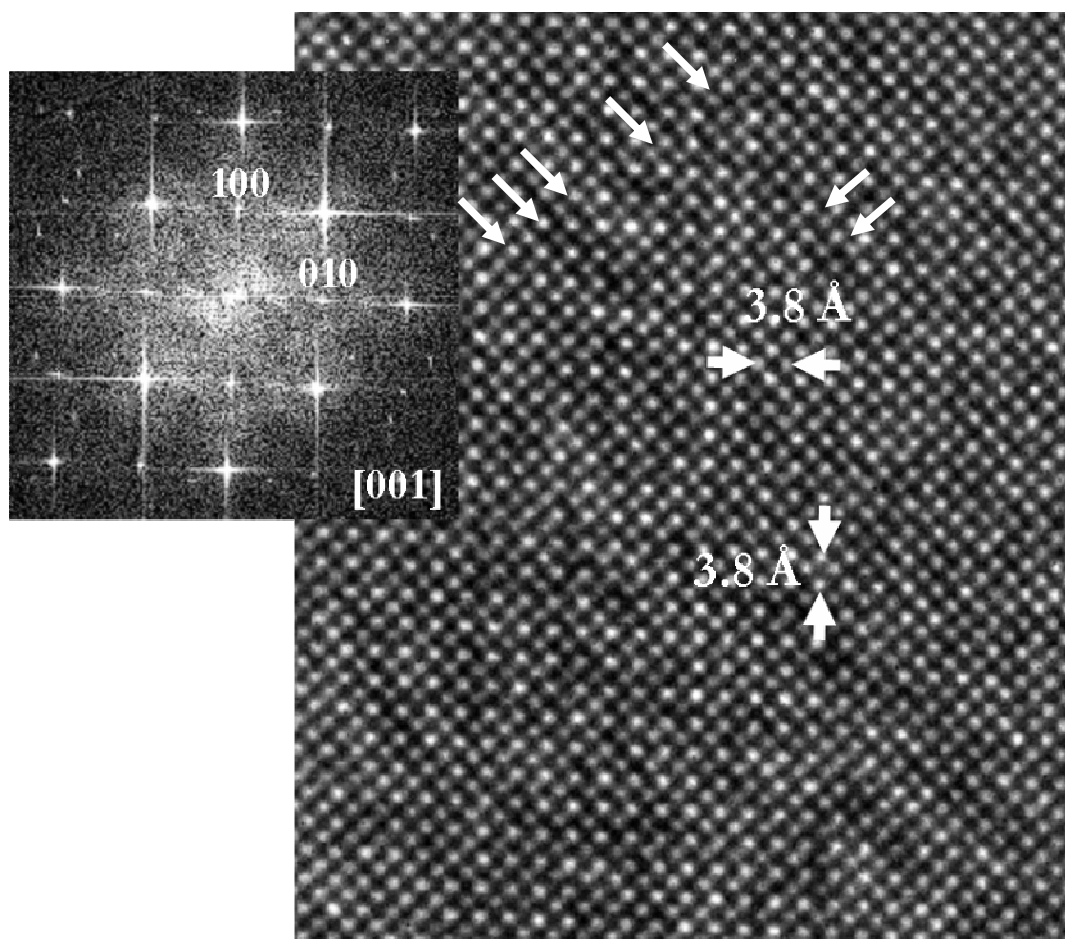


Figura I-41. Imagen de alta resolución ampliada correspondiente a la proyección [001].

Para esta misma composición catiónica, $x=0.6$ y entre las composiciones aniónicas 2.95 y 2.57 se ha aislado un material, con contenido aniónico 2.72, que consiste en una mezcla de fases. Esta composición intermedia permite comprobar que la formación de fases estables se produce únicamente en determinados márgenes de composición aniónica.

El refinamiento por el método de Rietveld de esta fase con $\delta=0.28$ se ajusta a dos fases cúbicas con parámetro de red ligeramente distinto, como se muestra en la **Figura I-42**. La variación en el parámetro parece provocada por un distinto porcentaje de vacantes aniónicas, lo que genera cantidades variables de Mn^{3+} .

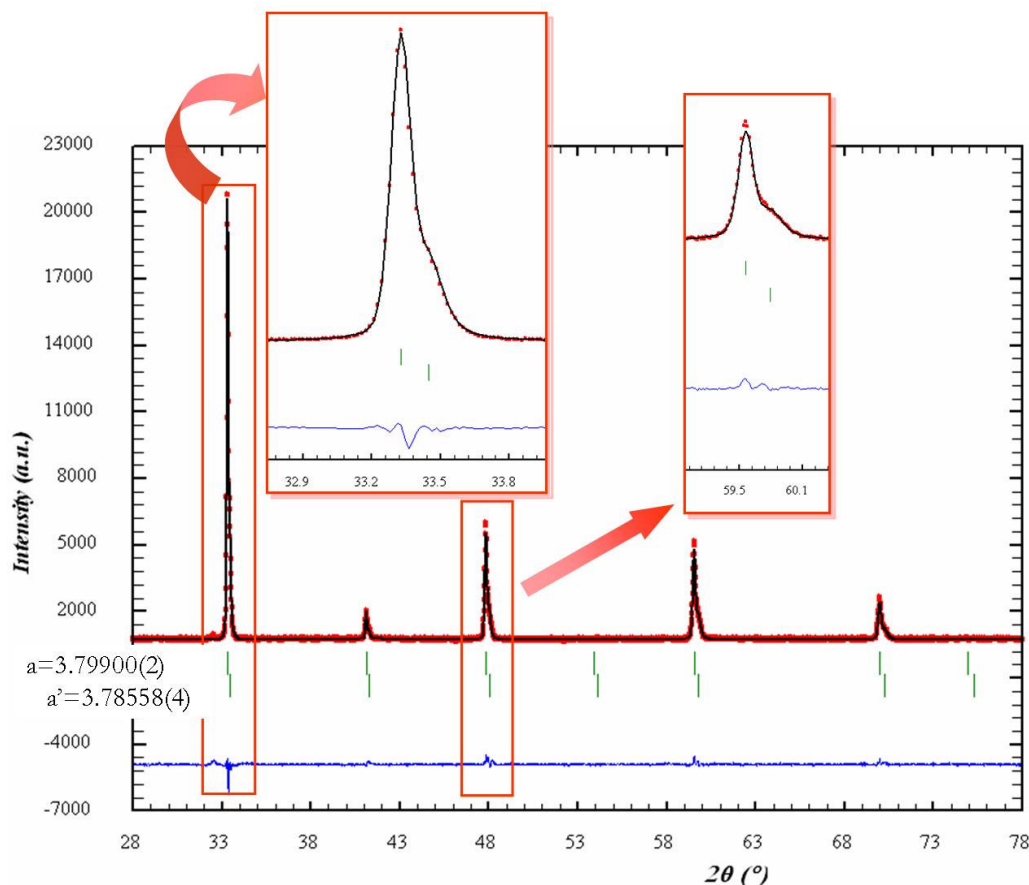


Figura I-42. Refinamiento Rietveld de la fase $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.72}$, ajustado a dos fases cúbicas. Factores de acuerdo: $R_{\text{wp}}=3.41$, $R_{\text{exp}}=3.45$, $\chi^2=0.977$, Fase 1: $R_B=2.20$, 67.7(2)%, Fase 2: $R_B=3.13$, 32.2(3)%.

El estudio por DRX de todas estas fases de composición $x=0.6$ muestra una variación en la simetría desde una fase tetragonal, con G.E. $I4/mcm$, 'C04S06O2.95', pasando por una mezcla de dos fases de simetría cúbica en la composición 'C04S06O2.72', a fases cúbicas con G.E. $Pm\bar{3}m$ para las composiciones 'C04S06O2.57' y 'C04S06O2.48'. Esta última fase, a pesar de presentar un contenido aniónico muy próximo a 2.5, para el que se esperaría una fase perteneciente a la solución sólida $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$, muestra un diagrama de DRX con máximos propios de una fase cúbica muy cristalina.

Microestructuralmente se observa que, a medida que aumenta la proporción de vacantes aniónicas, aparecen con mayor intensidad los máximos de difracción difusa debidos al orden a corto alcance de las vacantes. En el caso de la fase 'C04S06O2.48', la difracción de electrones muestra una situación que se asemeja a la observada en el sistema

$\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$, sugiriendo una distribución similar de las vacantes, que en el caso de la fase ‘C04S06O2.48’ se producirá a nivel de pocas celdas unidad.

I.4.2.c.4. $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.91}$ ‘ox:C04S06O2.91’

Este material se ha preparado a partir de la fase $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.95}$, por reducción y posterior re-oxidación de la misma. La fase $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.57}$ constituye el producto intermedio de este proceso. La re-oxidación se lleva a cabo en la balanza Cahn, por tratamiento a baja temperatura en atmósfera de oxígeno, controlando la ganancia de peso. El contenido en oxígeno que se alcanza en este caso es ligeramente inferior al del material de partida.

El diagrama de DRX corresponde a una simetría tetragonal y G.E. $I4/mcm$, equivalente a la fase de partida ‘C04S06O2.95’. En la **Figura I-43** se muestra el refinamiento estructural por el método de Rietveld, observando un buen ajuste entre los datos experimentales y calculados.

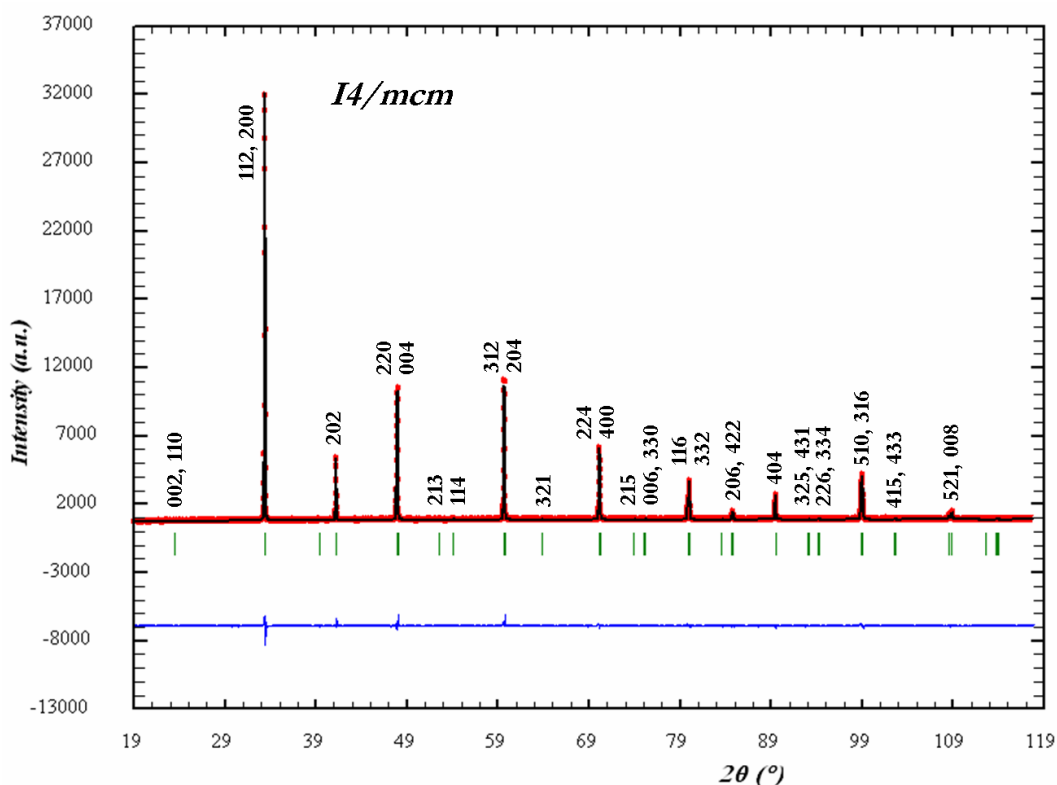


Figura I-43. Representación gráfica del refinamiento Rietveld para la fase re-oxidada $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.91}$ (‘ox:C04S06O2.91’).

Los resultados de este ajuste estructural se muestran en la **Tabla I-13**.

Tabla I-13. Resultados del refinamiento estructural por el método de Rietveld para las fases re-oxidadas del sistema $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$.

Composición	$\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.91}$	$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.98}$
	'ox:C04S06O2.91'	'ox:C02S07O2.98'
Parámetros de red		
a, Å	5.3384(5)	5.35705(1)
b, Å		
c, Å	7.5300(9)	7.59047(3)
V, Å³	214.598(1)	217.831(1)
Posiciones atómicas		
O2		
x	0.221(2)	0.2315(9)
y	0.279(2)	0.2684(9)
B_{over} Å²	0.25(3)	0.18(2)
Parámetros ajuste		
R_B	6.00	2.96
R_f	5.12	4.61
R_{wp}	3.73	3.53
R_{exp}	1.99	3.27
χ²	3.52	1.22

En la **Figura I-44** se muestran los diagramas SAED correspondientes a dos ejes de zona de esta estructura, que son análogos a los observados para la fase de partida 'C04S06O2.95'. La difracción difusa que se observa en ambas micrografías (marcadas con flechas), y que no aparece en las difracciones correspondientes a la fase tetragonal inicial (**Figura I-32**), refleja el proceso de reducción y re-oxidación al que se ve afectada la microestructura. En esta nueva fase, parece mantenerse la estructura en microdominios generados por el orden de las vacantes en la fase reducida 'C04S06O2.57', que constituye el paso intermedio en esta re-oxidación.

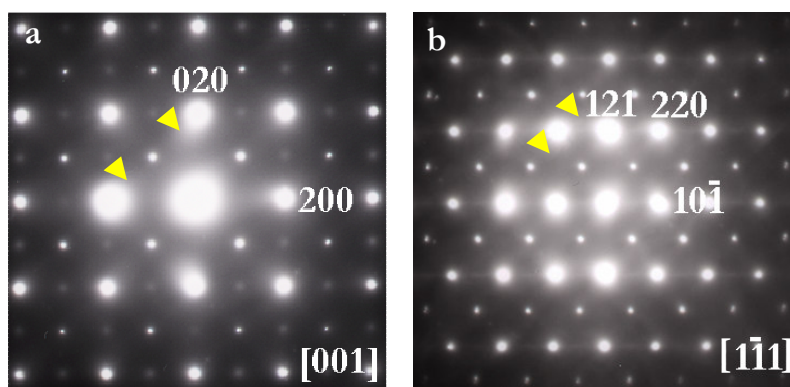


Figura I-44. Diagramas SAED a lo largo de los ejes de zona a) [001] y b) [1-11] correspondientes a la fase re-oxidada $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.91}$ ('ox:C04S06O2.91')

I.4.2.d. Fases reducidas y re-oxidada para $x=0.75$

I.4.2.d.1. $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.96}$ 'C02S07O2.96'

Para esta composición catiónica, $x=0.75$, la fase aislada con la subred aniónica completa, 'C02S07O2.98' presenta, de acuerdo con la información suministrada por DRX, simetría hexagonal, aunque la eliminación de un pequeño porcentaje de oxígeno en la red da lugar a una fase con simetría cúbica y composición aniónica 2.96. Efectivamente, el estudio por DRX de la fase 'C02S07O2.96' muestra una estructura tetragonal con G.E. $I4/mcm$, equivalente a la descrita para la 'C04S06O2.95'. El refinamiento estructural se ha realizado empleando el mismo modelo que para esta fase (Tabla I-10) y proporciona un buen ajuste, cuyos resultados se muestran en la Tabla I-11, junto con los del resto de composiciones.

Los diagramas SAED mostrados en la Figura I-45, confirman que se trata de una fase tetragonal con presencia de algunos clusters ortorrómicos, como demuestran los máximos de difracción débiles marcados con flechas en el plano basal.

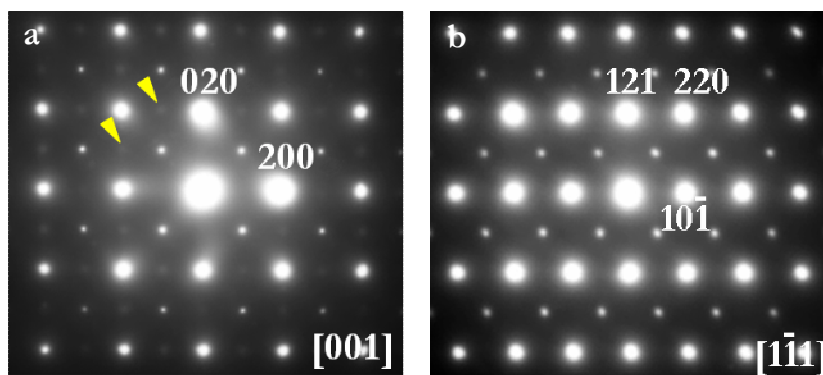


Figura I-45. Diagramas SAED a lo largo de los ejes de zona a) [001] y b) [1-11] correspondientes a la muestra 'C02S07O2.98'.

La imagen de alta resolución correspondiente al diagrama SAED de la **Figura I-45a**, se muestra, junto con su TF, en la **Figura I-46**. Se observa un material aparentemente ordenado con distancias interplanares en torno a los 5.3 Å, correspondientes a los espaciados d_{100} y d_{010} sin la presencia de dominios.

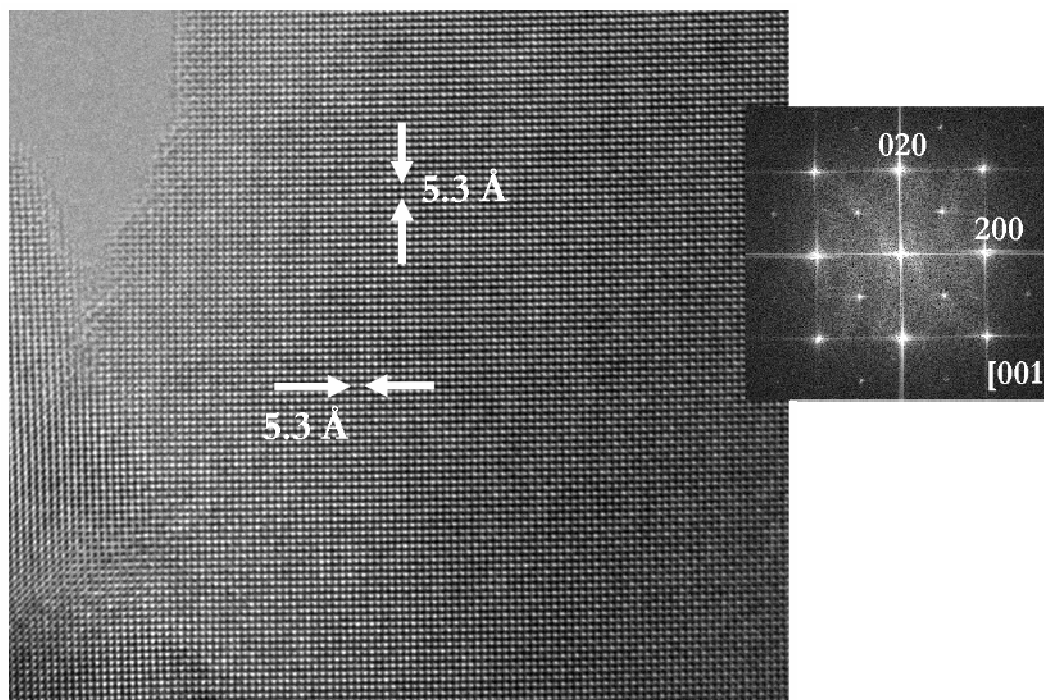


Figura I-46. Imagen de alta resolución correspondiente al eje de zona [001] para la fase ‘C02S07O2.98’.

I.4.2.d.2. $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.56}$ ‘C02S07O2.56’

La generación de mayor número de vacantes aniónicas permite estabilizar, como en las composiciones anteriores, $x=0.5$ y 0.6 , un material cúbico, con el mismo G.E. $Pm\bar{3}m$ que las anteriores. El diagrama de DRX para esta nueva fase se muestra en la **Figura I-47a**, comparado con el correspondiente de simetría tetragonal y contenido aniónico 2.96. En la **Figura I-47b** se muestra el resultado gráfico para el ajuste estructural por el método de Rietveld para esta fase cúbica, que presenta un buen acuerdo. Los parámetros resultantes del refinamiento se recogen en la **Tabla I-11**.

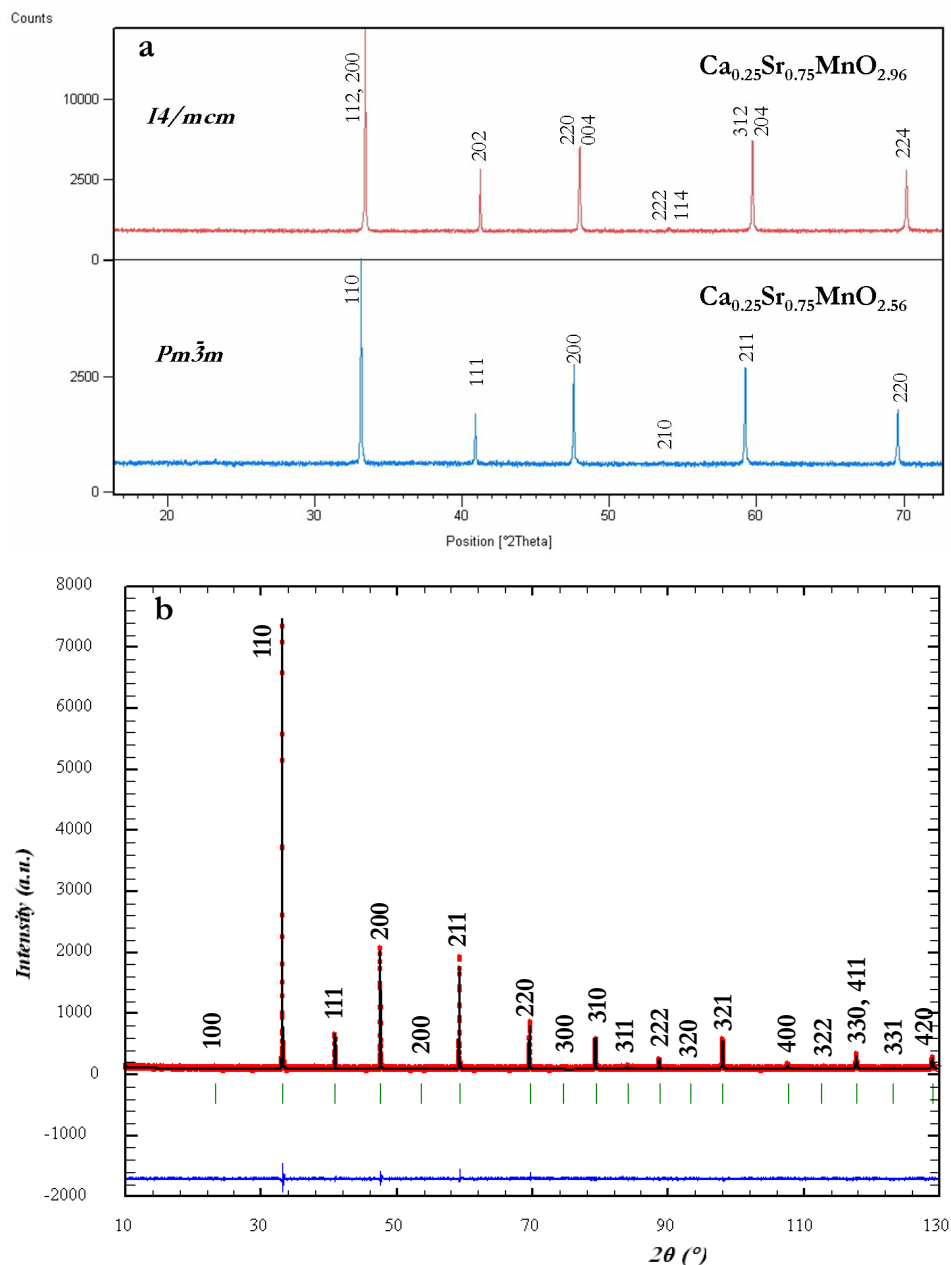


Figura I-47. a) Diagramas de DRX para las fases ‘C02S07O2.98’ y ‘075O2.55’ y b) Resultado gráfico del refinamiento por el método de Rietveld para esta última composición (en rojo: datos experimentales, en negro: calculados y en azul: diferencia).

El estudio por difracción de electrones muestra una situación análoga a la de las fases cúbicas anteriores. En la **Figura I-48** se muestra el diagrama SAED correspondiente al eje de zona [001] donde se observa, nuevamente, difracción difusa, análoga a la descrita para las fases ‘C05S05O2.65’ y ‘C04S06O2.57’, indicativa del orden a corto alcance de las vacantes, que corresponden a algunos de los máximos débiles de mayor intensidad, observados en la misma proyección de la fase ‘C04S06O2.48’.

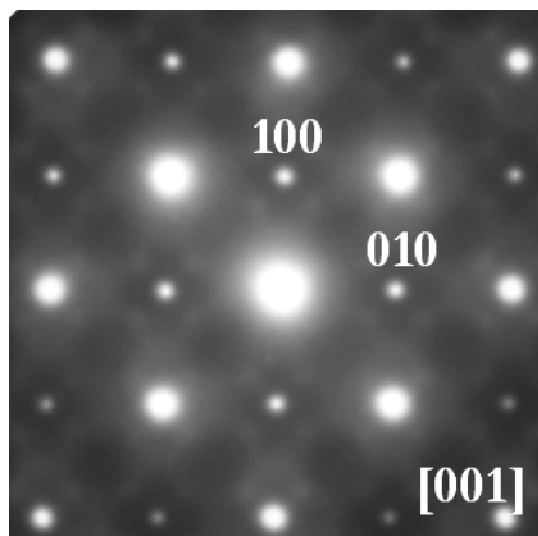


Figura I-48. Diagrama SAED correspondiente al eje de zona $[001]$ para la fase ‘C02S07O2.56’.

En la imagen de alta resolución correspondiente, **Figura I-49a**, se observa alternancia de contrastes que indica cierto orden de las vacantes a corto alcance. En la zona ampliada de esta imagen, **Figura I-49b**, se muestra el perfil de intensidades en la dirección de uno de los ejes (010) , y en una diagonal, (110) poniendo de manifiesto la clara alternancia en el contraste que da lugar a secuencias de orden 4 y 2 a muy corto alcance. En estos perfiles se observan zonas de orden dos en la dirección de los ejes principales, de acuerdo con la difracción difusa que dobla estas direcciones. A lo largo de la diagonal se observan pequeñas zonas de orden cuatro y orden dos correspondiente a la dirección $(110)_c$.

Con un contenido aniónico intermedio entre las fases tetragonal ‘C02S07O2.96’ y cúbica ‘C02S07O2.56’, se obtiene un compuesto de composición $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.60}$. De la misma forma que sucede para $x=0.6$, esta fase intermedia presenta por DRX máximos anchos que sugieren la existencia de distintas fases con composiciones aniónicas próximas entre sí mostrando nuevamente que se obtienen fases puras únicamente para intervalos definidos en composición de oxígeno.

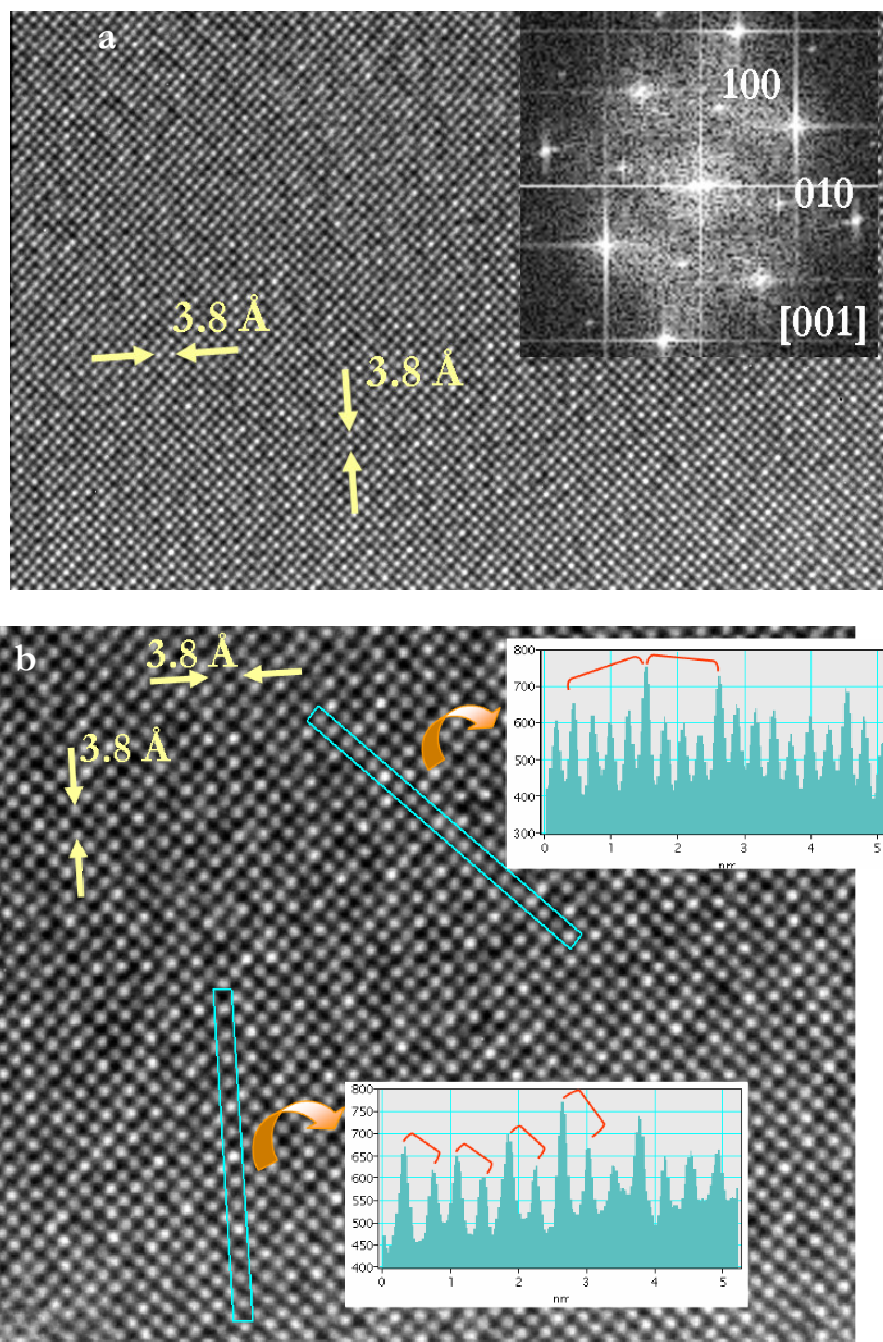


Figura I-49. a) Imagen de alta resolución con su correspondiente TF a lo largo del eje de zona [001] y b) zona ampliada de la misma donde se muestra el perfil de intensidades en diferentes direcciones para la muestra 'C02S07O2.56'.

I.4.2.d.3. $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.96}$ 'ox:C02S07O2.96'

A partir de la fase reducida de composición $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.56}$, por oxidación en la balanza Cahn, se obtiene un material re-oxidado que presenta un contenido aniónico 2.96. A pesar de que la fase de mayor estequiometría aniónica (2.98) para esta composición,

$x=0.75$, presenta simetría hexagonal, la oxidación a baja temperatura del material cúbico ‘C02S07O2.56’, da lugar a una fase tetragonal, como demuestra el estudio por DRX.

El estudio por DRX de esta nueva fase muestra un material cristalino, de simetría tetragonal y G.E. $I4/mcm$, comparable a la fase tetragonal ‘C02S07O2.96’. Los resultados del refinamiento estructural de esta fase se recogen en la **Tabla I-13**.

El proceso de reducción y posterior re-oxidación provoca, sin embargo, variaciones en la microestructura del material. En este sentido, en la **Figura I-50** se muestra la imagen de alta resolución y su TF, con el diagrama SAED correspondiente. En el diagrama SAED se puede observar la presencia de máximos de difracción muy débiles, que sugieren una pequeña distorsión ortorrómbica no observada por DRX, y que son análogos a los de la fase tetragonal de partida (**Figura I-45**).

A pesar de que se ha reincorporado todo el oxígeno, hasta obtener la misma estequiometría aniónica de la fase tetragonal de partida, la imagen de alta resolución muestra una microestructura similar a la de la fase reducida ‘C02S07O2.56’, cuya imagen se muestra en la **Figura I-35**. Esto parece indicar que durante el proceso de re-oxidación se conserva la microestructura en dominios de la fase reducida intermedia, observándose una imagen que difiere de la correspondiente a la fase tetragonal de partida, mostrada en la **Figura I-46**.

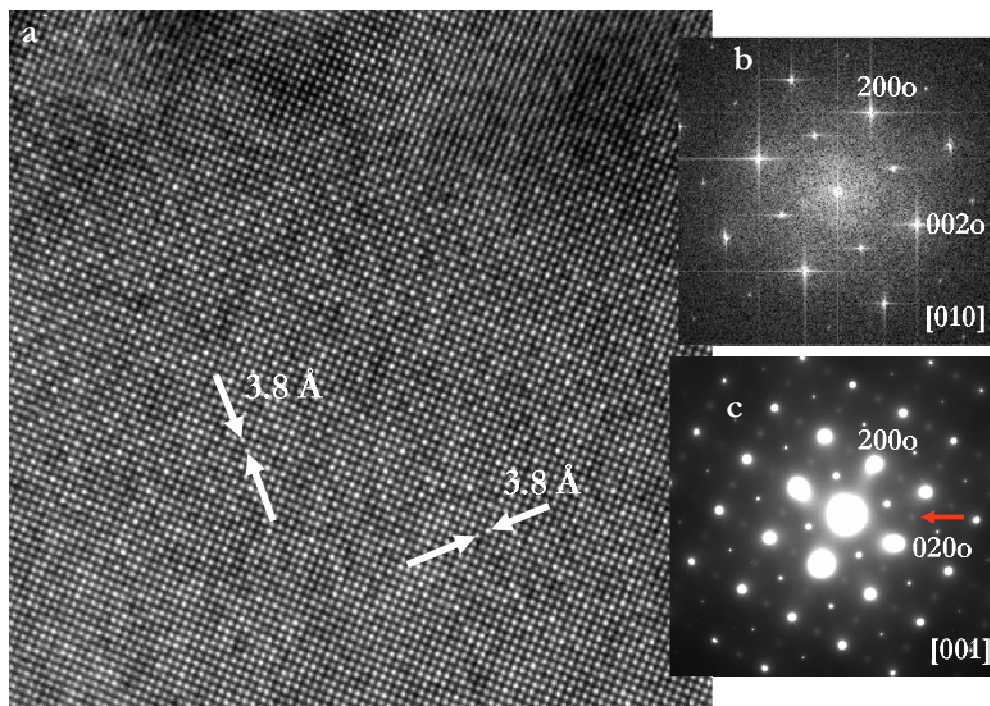


Figura I-50. a) Imagen de alta resolución, b) TF y c) diagrama SAED correspondientes al eje de zona [001] para la muestra re-oxidada $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.96}$.

I.4.2.d.4. Modelos estructurales de distribución de vacantes aniónicas

Las fases con elevado número de vacantes, ‘C05S05O2.65’, ‘C04S06O2.57’, ‘C04S06O2.48’ y ‘C02S07O2.56’, presentan, de acuerdo con el estudio por SAED y HREM, orden a corto alcance de las vacantes aniónicas. En la fase ‘C04S06O2.48’, no solo se observa difracción difusa en los diagramas SAED correspondientes al plano basal, como ocurre en el resto de las composiciones, sino máximos débiles que, como se ha visto en la **Figura I-39**, se asemejan al orden aniónico característico de una fase $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$.

De acuerdo con esta información, se pueden proponer diferentes modelos estructurales, que explicarían el orden a corto alcance de las vacantes, y en los que la distribución de octaedros y pirámides de base cuadrada está de acuerdo, a su vez, con la estequiometría aniónica de estas fases. En este sentido, y entre las composiciones aniónicas 3.0 y 2.5, se proponen dos modelos estructurales, para los que se obtienen composiciones aniónicas 2.75 (50% octaedros y 50% pirámides de base cuadrada) y 2.62 (25% octaedros y 75% pirámides de base cuadrada). La representación esquemática de estos modelos a lo largo de la dirección (001), junto con la correspondiente a una fase 2:2:5, se muestra en las **Figura I-51a, b y c**, respectivamente.

El modelo correspondiente a una estequiometría aniónica **2.75** está formado por bloques alternos de dos octaedros y dos pirámides de base cuadrada que comparten vértices a lo largo de los ejes a_c y b_c de la perovskita. Estos bloques son el resultado de la eliminación de un átomo de oxígeno de cada 4, en filas alternas, a lo largo de a_c y b_c .

Esta disposición da lugar, de acuerdo con la información suministrada por SAED a una superestructura de orden 2 a lo largo de la dirección $(110)_c$ y otra de orden 4 a lo largo de la dirección $(1-10)_c$. De acuerdo con los datos obtenidos en el estudio por SAED y HREM no se observa orden adicional a lo largo del eje c . Por tanto, puede proponerse una celda $a_c\sqrt{2} \times 2a_c\sqrt{2} \times a_c$ de simetría ortorrómbica de composición aniónica 2.75.

Para obtener la composición aniónica intermedia entre 2.75 y 2.5, es decir, **2.625**, es necesario eliminar 1 átomo de oxígeno de cada 4 a lo largo de los ejes a_c y b_c en 3 de cada 4 planos. Este orden de las vacantes da lugar a dímeros Mn_2O_6 (octaedros que comparten vértices) y Mn_2O_5 (pirámide de base cuadrada que comparte todos los vértices) que alternan de forma ordenada a lo largo de las direcciones $(110)_c$ y $(1-10)_c$.

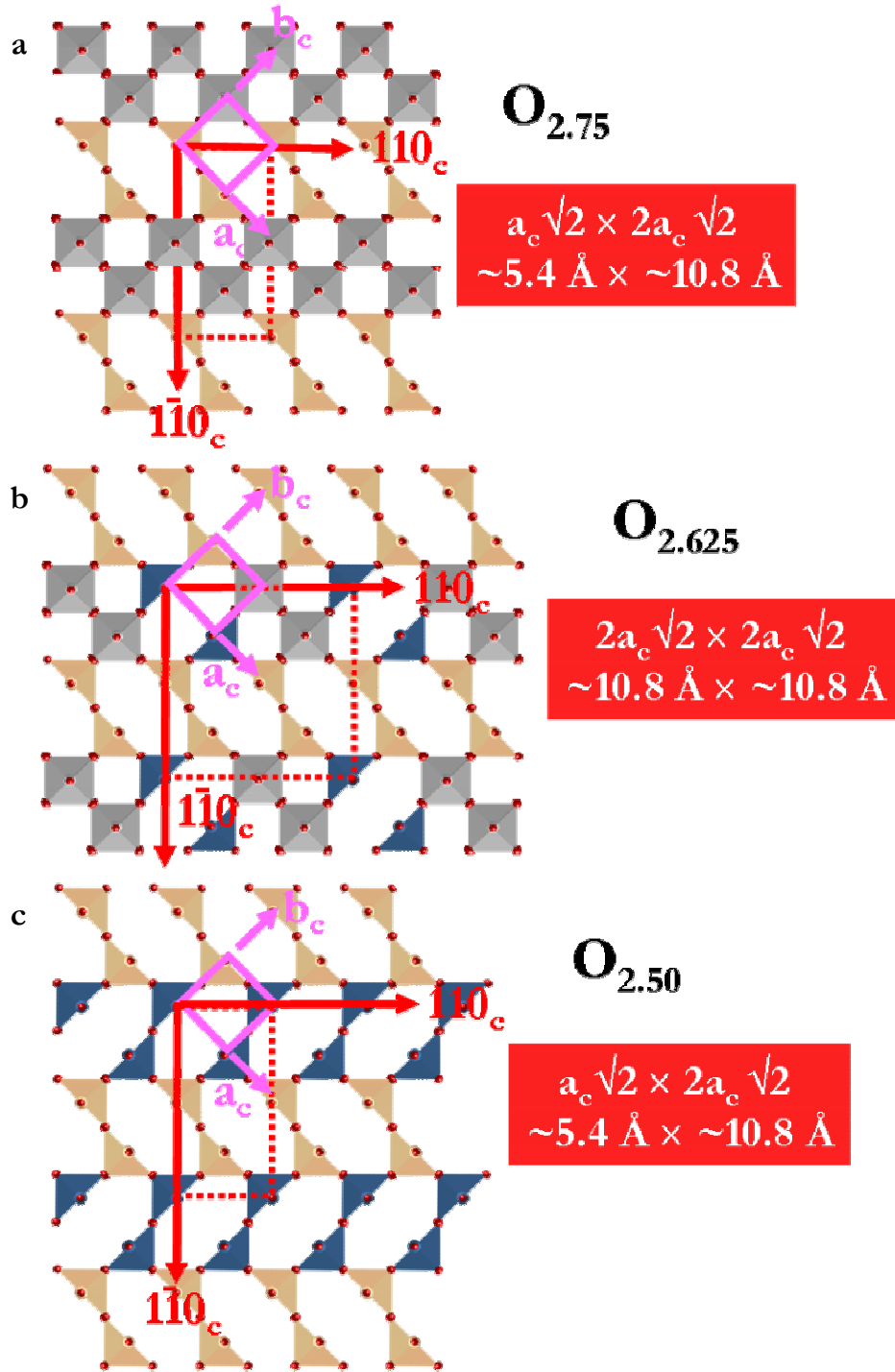


Figura I-51. Representación esquemática de los modelos estructurales correspondientes a estequiometrías aniónicas a) 2.75, b) 2.62 y c) 2.50, a lo largo de la dirección (001).

Nuevamente y de acuerdo con la información obtenida por difracción de electrones, el eje c de esta estructura permanece inalterado, por lo que para esta composición en oxígeno la celda propuesta tendría unos parámetros que se relacionan con los de la subcelda básica cúbica mediante la expresión $2a_c\sqrt{2} \times 2a_c\sqrt{2} \times a_c$. Esta celda

presenta una superestructura de orden 4 a lo largo de las direcciones $(110)_c$ y $(1\bar{1}0)_c$, de acuerdo con los datos de difracción de electrones.

Finalmente, la incorporación de 0.125 vacantes por fórmula unidad, en el modelo anterior da lugar a fases de composición aniónica $\text{O}_{2.5}$, con estructura tipo $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$. Esta estructura ya descrita (**Figura I-51c**) se puede comparar con las correspondientes a 2.75 y 2.62 eliminando todos los oxígenos de los bloques de octaedros, lo que da lugar a una estructura compuesta únicamente por pirámides de base cuadrada que, efectivamente, presenta orden 2 a lo largo de $(110)_c$ y orden 4 a lo largo de $(1\bar{1}0)_c$, dando lugar a una celda unidad de parámetros $a_c\sqrt{2} \times 2a_c\sqrt{2} \times a_c$.

Podría, por tanto, concluirse que entre AMnO_3 y $\text{A}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ pueden establecerse dos nuevos tipos estructurales de composiciones $\text{AMnO}_{2.75}$ y $\text{AMnO}_{2.625}$, es decir, $\text{A}_4\text{Mn}_4\text{O}_{11}$ y $\text{A}_8\text{Mn}_8\text{O}_{21}$, respectivamente. Hay que destacar que estas composiciones suponen que, con respecto a la subred aniónica completa de una perovskita AMnO_3 , en la primera de ellas faltarían 2 átomos de cada 24, mientras que en la segunda fase faltarían 3 átomos de cada 24. En este sentido la mínima diferencia en la composición aniónica entre estas dos fases (1 átomo de oxígeno cada 24 átomos) dificulta enormemente su caracterización estructural.

En nuestro intento de estabilizar nuevas fases en el sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ con estructura intermedia entre la perovskita, AMnO_3 y el tipo correspondiente a $\text{A}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}$) se han podido aislar fases con composiciones de oxígeno intermedias entre los modelos estructurales propuestos para $\text{AMnO}_{2.75}$ (50% de Mn en octaedros y 50% en pirámides de base cuadrada) y $\text{AMnO}_{2.625}$ (66% de Mn en coordinación piramidal).

En este sentido, la fase ‘C05S05O2.65’ estaría formada, mayoritariamente, por pequeñas zonas del orden correspondiente al modelo 2.625, con una pequeña proporción de 2.75, de forma que intercrece una mayoría de dominios con parámetros $2a_c\sqrt{2} \times 2a_c\sqrt{2}$ junto con otros $a_c\sqrt{2} \times 2a_c\sqrt{2}$. Sin embargo, el pequeño tamaño de estos dominios, junto con la escasa diferencia entre las composiciones en oxígeno de ambos dominios (1 átomo de oxígeno de cada 24) hace que sean prácticamente indistinguibles, aunque se utilicen técnicas difractométricas de sonda local, como la difracción de electrones.

En el caso de las muestras ‘C04S06O2.57’ y ‘C02S07O2.56’, la distribución de vacantes se podría describir como una situación intermedia entre las composiciones aniónicas 2.62 y 2.50. Esto daría lugar al intercrecimiento de dominios $2a_c\sqrt{2} \times 2a_c\sqrt{2} \times a_c$

($\text{O}_{2.625}$) con dominios $\mathbf{a_c \sqrt{2} \times 2a_c \sqrt{2} \times a_c}$ ($\text{O}_{2.50}$) lo que daría lugar a una situación media de superestructura de orden 4 tanto a lo largo de la dirección $(110)_c$ como a la $(1\bar{1}0)_c$, en buen acuerdo con los datos de difracción de electrones. Una vez más, estos dominios serían indistinguibles a pesar de que la distribución de vacantes, por tanto, la composición aniónica, sería ligeramente diferente en unas zonas u otras del cristal.

Para la fase ‘C04S06O2.48’, la distribución de vacantes puede describirse según el modelo representado para una composición aniónica 2.50, (tipo $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$) de acuerdo con los datos obtenidos por difracción de electrones.

I.4.2.e. $x=0.9$: $\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_{2.59}$; ‘C01S09O2.59’

El estudio por DRX de este material muestra una fase de simetría cúbica, con G.E. $Pm\bar{3}m$, isoestructural con las anteriores descritas ‘C05S05O2.65’, ‘C04S06O2.57’, ‘075O2.48’ y ‘C02S07O2.56’. Los resultados del refinamiento estructural empleando el modelo de la **Tabla I-10** se muestran en la **Tabla I-11**.

El estudio por difracción de electrones presenta, sin embargo, una situación más compleja que el observado en las fases cúbicas anteriores. La **Figura I-52** muestra el diagrama SAED correspondiente al eje de zona $[001]_c$, donde, además de los máximos principales correspondientes a una celda base cúbica, aparecen una serie de máximos de menor intensidad, que corresponden a la superposición de dos dominios de macla, que se obtienen por giro de 180° , en cada uno de los cuales se observa orden 5 a lo largo de la dirección $(210)^*$ y equivalentes.

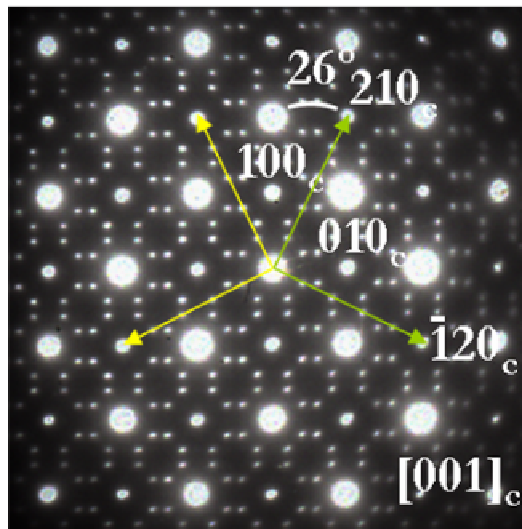


Figura I-52. Diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[001]_c$ correspondiente a la fase ‘C01S09O2.59’.

I.4.2.f. $x=1.0$: $\text{SrMnO}_{2.65}$ ‘C0S1O2.65’

Para la composición límite de la serie, $x=1$, se ha estabilizado una fase de composición aniónica $\text{O}_{2.65}$ que presenta, como en los casos anteriores, simetría cúbica de G.E. $Pm\bar{3}m$. Los resultados del refinamiento estructural de los datos de DRX se recogen en la **Tabla I-11**.

Una vez más, el estudio por SAED muestra una situación análoga a la descrita para la muestra ‘C01S09O2.59’. En los diagramas SAED aparecen de nuevo, máximos de superestructura. En la **Figura I-53a** se muestra el diagrama SAED correspondiente al eje de zona $[001]_c$ donde se observan las características típicas de un cristal maclado con una superestructura de orden 5 a lo largo de la dirección $(210)_c$ y equivalentes. Por otro lado, en la **Figura I-53b** se recoge la situación observada en una parte más delgada del cristal, donde los máximos extra se convierten en líneas de difracción difusa. Esta situación parece debida al orden a corto alcance de las vacantes, cuya contribución en una zona delgada del cristal no permite obtener máximos de difracción definidos. La imagen de alta resolución de la **Figura I-54** corresponde a esta última situación, donde, efectivamente, no se detecta la presencia de orden a largo alcance. En la micrografía se observan pequeñas variaciones en el contraste debidas, de nuevo, a orden a corto alcance de las vacantes.

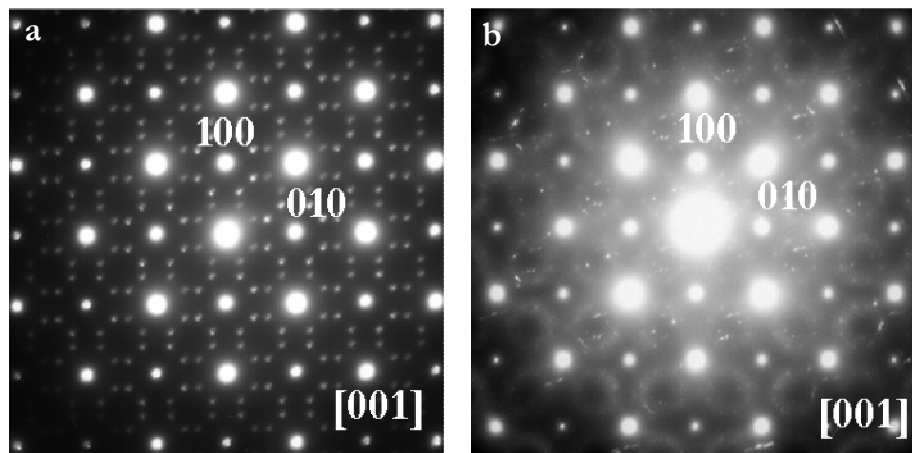


Figura I-53. Diagramas SAED a lo largo del eje de zona $[001]$ correspondientes a) a una zona del interior del cristal y b) a una parte delgada del cristal, para la muestra ‘C0S1O2.65’.

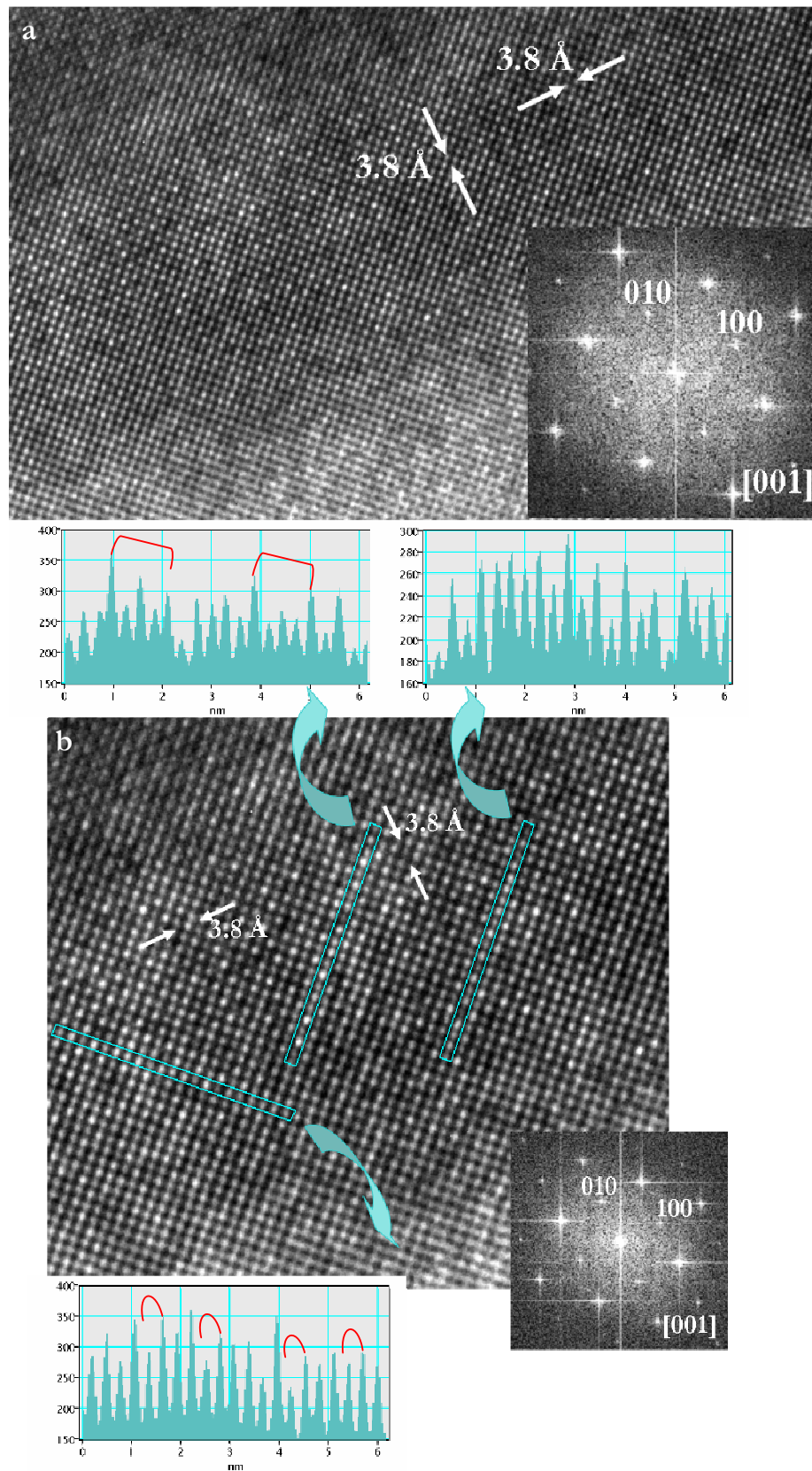


Figura I-54. a) Imagen de alta resolución con su correspondiente TF y b) zona ampliada mostrando varios perfiles de intensidad, para el eje de zona [001] de la fase 'C0S1O2.65'.

Otros ejes de zona presentan el mismo orden cinco a lo largo de la dirección $(210)_c^*$ y $(310)_c^*$ y equivalentes. Igualmente, se observa la presencia de maclas. En los diagramas SAED de la **Figura I-55** se muestra una serie de giros en torno a la dirección cúbica $(110)^*$, partiendo del diagrama mostrado en la **Figura I-53**, en los que se observa el citado orden 5 a lo largo, tanto de $(201)^*$ como $(301)^*$ y $(103)^*$. Estas reflexiones extra, así como las generadas por el otro dominio de la macla existente, se indican con flechas, en distinto color para cada dominio.

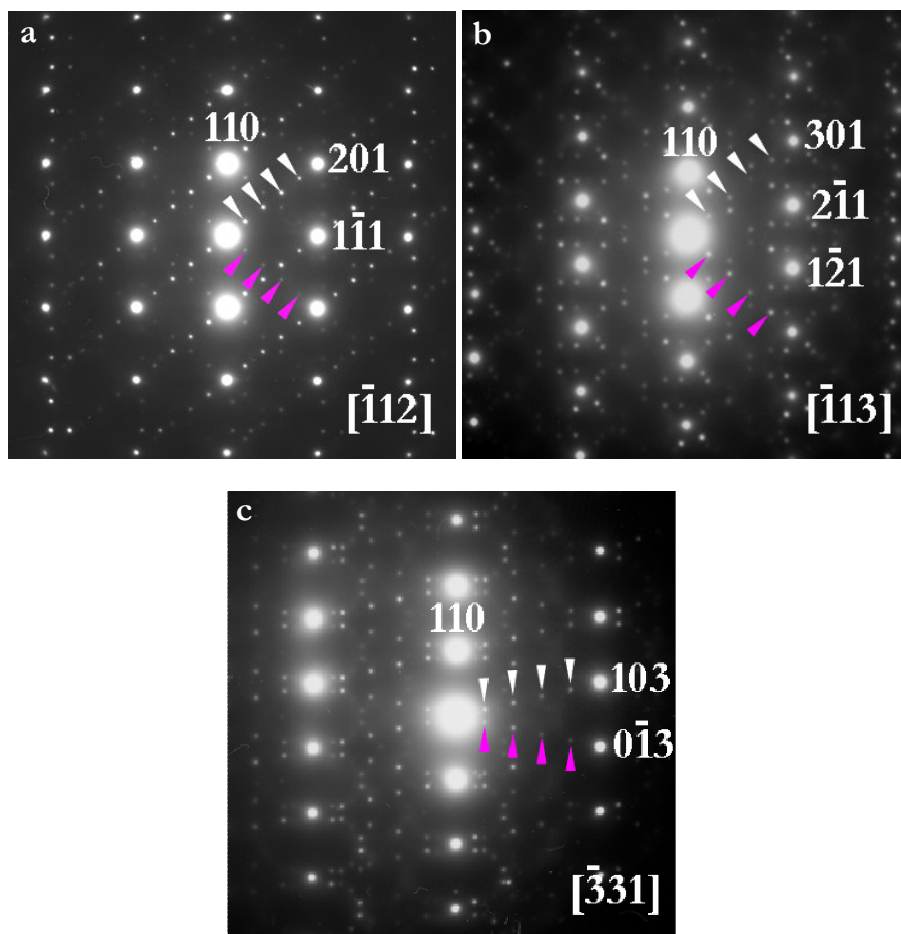


Figura I-55. Diagramas SAED a lo largo de los ejes de zona $[-112]$, $[-113]$ y $[-331]$, obtenidos por giro en torno a la dirección $(110)^*$ del diagrama de la Figura I-53.

De acuerdo con los resultados obtenidos para estas fases de composición $x=0.9$ y 1.0 , se puede proponer un modelo estructural que explique el orden de las vacantes.

El estudio por DRX sugiere que se trata de fases cúbicas, sin embargo, el estudio por difracción de electrones revela una situación diferente, a partir de la cual se obtiene

información de la nueva celda. En la **Figura I-56** se muestran las direcciones de la celda recíproca en relación con la subcelda cúbica básica. Las direcciones principales de esta supercelda se relacionan con las de la celda básica de modo que $a_t = 5 \cdot (210)_c^*$, $b_t = 5 \cdot (\bar{1}20)_c^*$ y $c_t = c_c$. Esto da lugar a una nueva celda unidad pseudotetragonal de parámetros $a_t = b_t = \sqrt{5} a_c$ y $c_t = a_c^*$ ($a_t = b_t \sim 8.6 \text{ \AA}$ y $c_t \sim 3.8 \text{ \AA}$). Como se observa en la figura, los máximos de difracción en las direcciones $(2\bar{1}0)_c^*$ y $(\bar{1}\bar{2}0)_c^*$ se justifican por la existencia de dominios de macla a 180° .

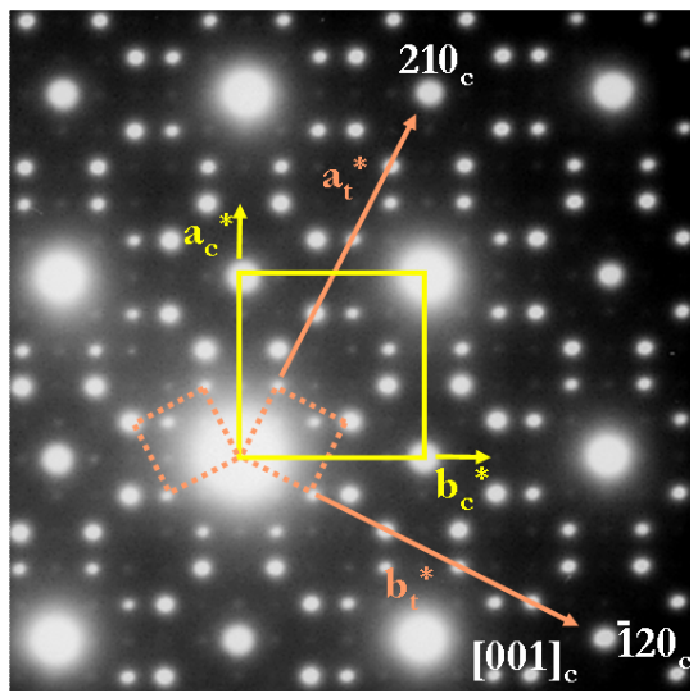


Figura I-56. Ampliación del diagrama SAED correspondiente a la muestra 'C0S1O2.65' a lo largo del eje de zona $[001]_c$, donde se muestra la relación entre las celdas unidad recíprocas.

Teniendo en cuenta la supercelda definida, y la estequiometría aniónica de estas fases, se propone el modelo estructural que se representa en la **Figura I-57**. En esta estructura las vacantes aniónicas se distribuyen ordenadamente a lo largo de las direcciones $(210)_c$ y $(\bar{1}20)_c$ de tal manera que queda una posición de oxígeno de cada cinco sin ocupar a lo largo de los ejes de la subcelda cúbica, a y b. En este modelo, formado por un 20% de octaedros (MnO_6) y 80% de pirámides de base cuadrada (MnO_5), las posiciones catiónicas permanecen prácticamente inalteradas con respecto a la subcelda cúbica.

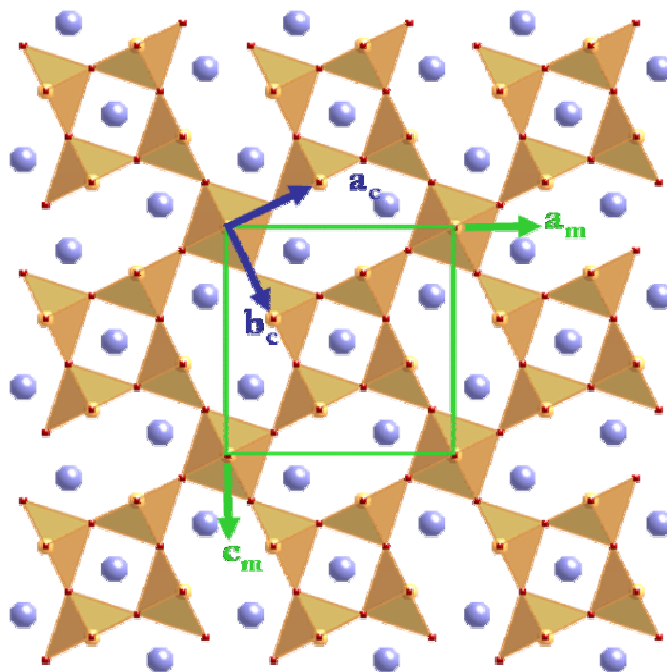


Figura I-57. Modelo estructural propuesto para el ordenamiento de las vacantes en las fases ‘C01S09O2.59’ y ‘C0S1O2.65’.

Esto da lugar a un contenido en oxígeno de 2.60, muy cercano a los valores experimentales, 2.59 y 2.65, de las muestras ‘C01S09O2.59’ y ‘C0S1O2.65’, respectivamente. La pequeña diferencia en composición se compensa con la introducción o eliminación de oxígeno en pequeñas zonas del cristal dando lugar a clusters de orden 2 y 4 a lo largo de las diagonales de la subcelda cúbica, como se ha observado en las imágenes de alta resolución correspondientes a la fase ‘C0S1O2.65’ (**Figura I-54**).

Tomando como modelo de partida los datos estructurales de la nueva celda unidad se han refinado los datos obtenidos por DRX:

En la **Figura I-58** se muestra el resultado gráfico del refinamiento estructural de la muestra ‘C0S1O2.65’. Los parámetros obtenidos según un G. E. $P4/m$ son $a=b=8.6218(1)$ Å y $c=3.8548(7)$ Å, $R_B=8.68$, $R_{\text{exp}}=4.63$, $R_{\text{wp}}=8.28$, $\chi^2=3.19$.

El refinamiento de los datos se observa un ligero desacuerdo entre los datos experimentales y calculados, que puede ser debida a la existencia de una pequeña proporción de una segunda fase, en la que los máximos de difracción de mayor intensidad coinciden con algunos de la fase tetragonal.

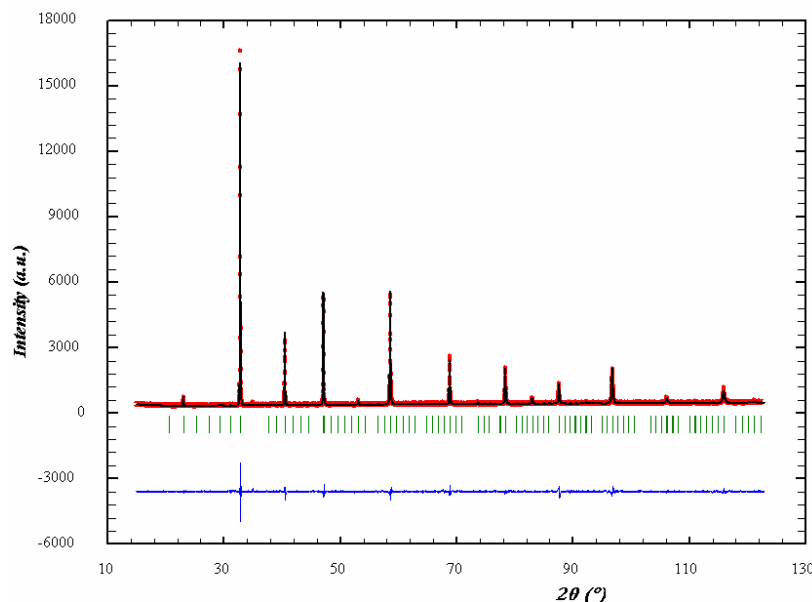


Figura I-58. Resultado gráfico del ajuste de perfil de la muestra 'C0S1O2.65', según el modelo estructural propuesto.

En este sentido, muy recientemente se ha descrito en bibliografía³⁶ la existencia de fases con vacantes aniónicas ordenadas de simetría tetragonal: $\text{Sr}_5\text{Mn}_5\text{O}_{13}$ ($\text{SrMnO}_{2.6}$) y monoclinica: $\text{Sr}_7\text{Mn}_7\text{O}_{19}$ ($\text{SrMnO}_{2.714}$). La determinación de estas estructuras se ha llevado a cabo a partir de medidas de DRX, sobre diferentes muestras que consisten en una mezcla de varias fases. La estructura propuesta por estos autores para la fase $\text{Sr}_5\text{Mn}_5\text{O}_{13}$ ($\text{SrMnO}_{2.6}$) es equivalente a la obtenida en nuestro caso a partir del estudio realizado por DE.

Se podría pensar que el desacuerdo entre los datos experimentales y calculados en el estudio por DRX es debido a la existencia de una pequeña proporción de una segunda fase monoclinica como la descrita $\text{Sr}_7\text{Mn}_7\text{O}_{19}$. Sin embargo, el estudio microestructural no muestra la presencia de diagramas SAED que correspondan con una celda monoclinica. Por otro lado, la existencia de pequeñas zonas del cristal con orden 2 y 4 a lo largo de las diagonales de la subcelda cúbica, como se ha propuesto anteriormente, justificarían la discrepancia en el ajuste de los datos de DRX.

³⁶ L. Suescun, O. Chmaissem, J. Mais, B. Dabrowski, J. D. Jorgensen, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 1698.

I.5. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN ESTRUCTURAL EN EL SISTEMA $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

I.5.1. SISTEMA $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.03$)

Las fases del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ presentan simetría ortorrómbica, con G.E. $Pnma$, en el intervalo de composición $0 \leq x \leq 0.5$ y simetría hexagonal $P6_3/mmc$ entre $0.75 \leq x \leq 1.0$. En el margen de composición $0.5 < x < 0.75$ se obtiene una mezcla de fases. Este hecho, puede entenderse utilizando los valores del factor de tolerancia¹, según la ecuación:

$$t_f = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_{Mn} + r_O)} \quad \text{Ec. I-1}$$

donde se ha tenido en cuenta el estado de oxidación medio del Mn, obtenido a partir del contenido en oxígeno en cada caso, que hace variar el radio iónico medio de este catión. Estos valores de t_f se recogen en la **Tabla I-14**, junto con el valor $t_f(\text{O}_3)$, calculado para las mismas composiciones catiónicas, suponiendo la subred aniónica completa.

Tabla I-14. Factores de tolerancia para las muestras del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.03$).

Composición	Nomenclatura	t_f	$t_f(\text{O}_3)$
$\text{CaMnO}_{2.98}$	'C1S0O2.98'	0.97111	0.97227
$\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{2.98}$	'C09S01O2.98'	0.97428	0.97545
$\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{2.97}$	'C07S02O2.97'	0.97847	0.98023
$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.99}$	'C05S05O2.99'	0.98759	0.98818
$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.98}$	'C02S07O2.98'	0.99494	0.99614
$\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_{2.98}$	'C01S09O2.98'	0.99971	1.00091
$\text{SrMnO}_{2.99}$	'C0S1O2.99'	1.00349	1.00409

En la **Figura I-59** se muestran los valores de $t_f(\text{O}_3)$ que se pueden comparar con los de las muestras ligeramente deficientes en oxígeno con valores de t_f representados en distinto color en función de la simetría.

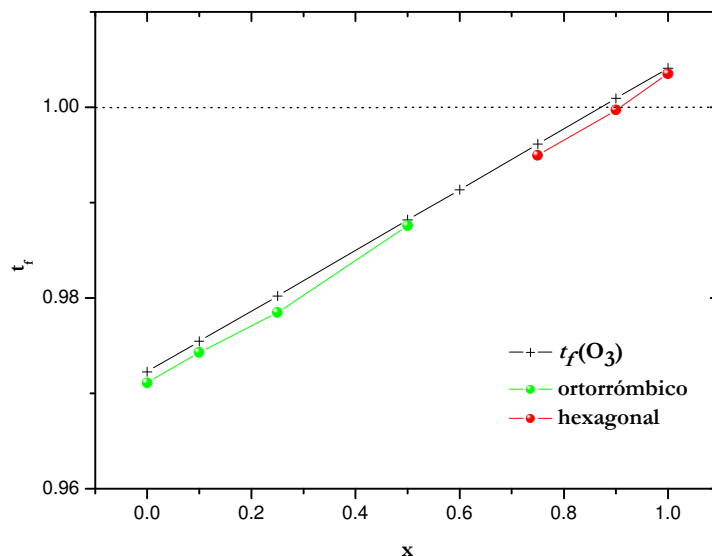


Figura I-59. Factores de tolerancia t_f y $t_f(\text{O}_3)$ para la serie $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.03$).

En los materiales con simetría ortorrómbica se observa un aumento prácticamente lineal de t_f con x , obteniendo un valor siempre por debajo de 1, correspondiente a un material de simetría cúbica, y con valores muy cercanos a los calculados considerando estequiometría aniónica 3. Las tensiones de los enlaces Mn-O y A-O en estas fases, se relajan mediante la distorsión de la estructura. Esta distorsión aumenta hacia valores de x menores, como se observa al comparar con el valor ideal de 1 de t_f .

Las fases de simetría hexagonal presentan una tendencia similar. De acuerdo con el estudio por DRX, la muestra con $x=0.75$ constituye el límite inferior de estabilidad de una fase hexagonal 4H. En este sentido, el valor de t_f presenta valores inferiores a 1, indicando la tendencia de esta composición hacia una fase pseudocúbica. Esto está de acuerdo con el reducido margen de estabilidad de la fase ‘C02S07O2.98’, ya que se forma otra tetragonal ‘C02S07O2.96’ con la eliminación de una pequeña cantidad de oxígeno, cuyo valor de t_f se muestra más adelante.

I.5.2. SISTEMA $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$

En la **Figura I-60** se recoge la variación de t_f de esta serie, donde se observa que, al igual que en la serie $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, t_f aumenta con la cantidad de Sr^{2+} (**Tabla I-15**). Esto sugiere que la diferencia entre los parámetros (a y c), es decir, la distorsión ortorrómbica de

las mismas, aumentará con el contenido en Ca^{2+} , hecho que está en buen acuerdo con los resultados microestructurales anteriormente descritos.

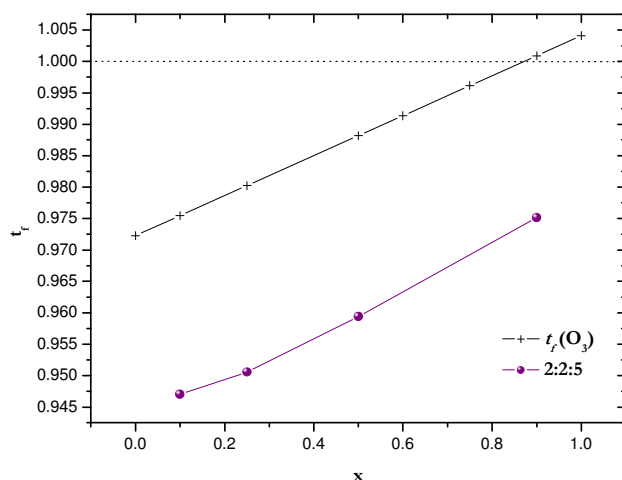


Figura I-60. Factores de tolerancia para la serie $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$, comparados con el valor $t_r(\text{O}_3)$.

Tabla I-15. Factores de tolerancia para las fases del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$.

Composición	Nomenclatura	t_r
$\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{2.50}$	'225:C09S01O2.50'	0.94704
$\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{2.48}$	'225:C07S02O2.48'	0.95057
$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.50}$	'225:C05S05O2.50'	0.9594
$\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_{2.56}$	'225:C01S09O2.56'	0.97517

I.5.3. SISTEMA $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.04 \leq \delta \leq 0.52$) Y FASES RE-OXIDADAS

En el sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ se estabilizan fases de simetría tetragonal con $0.04 \leq \delta \leq 0.55$ para composiciones $0.6 \leq x \leq 0.75$ y de simetría cúbica para $0.35 \leq \delta \leq 0.52$ y composiciones $0.5 \leq x \leq 1.0$.

Las fases re-oxidadas preparadas dan lugar nuevamente a fases de simetría tetragonal, con composiciones aniónicas muy cercanas a las de los materiales de partida, por lo que presentan factores de tolerancia similares.

En la **Tabla I-16** se recogen los valores calculados de t_f y en la **Figura I-61** se puede observar la variación de los mismos (respecto a los $t_f(\text{O}_3)$), en función de x .

Tabla I-16. Factores de tolerancia para las fases del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.04 \leq \delta \leq 0.52$).

Composición	Nombre	t_f
$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.65}$	'C05S05O2.65'	0.96786
$\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.95}$	'C04S06O2.95'	0.9884
$\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.57}$	'C04S06O2.57'	0.96643
$\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.48}$	'C04S06O2.48'	0.96137
$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.96}$	'C02S07O2.96'	0.99375
$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.56}$	'C02S07O2.56'	0.97052
$\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_{2.59}$	'C01S09O2.59'	0.97688
$\text{SrMnO}_{2.65}$	'C0S1O2.65'	0.98344
Fases re-oxidadas		
$\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.91}$	'ox:C04S06O2.91'	0.98604
$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.98}$	'ox:C02S07O2.98'	0.99494

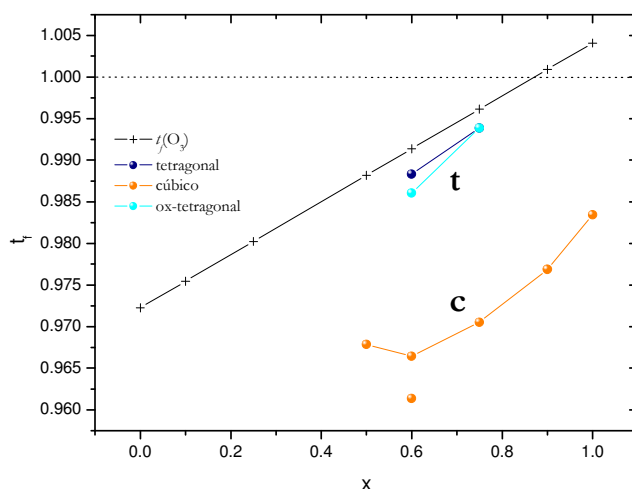


Figura I-61. Factores de tolerancia para las fases del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.04 \leq \delta \leq 0.52$).

Las fases de simetría tetragonal presentan un valor de t_f cercano al correspondiente al de $t_f(\text{O}_3)$. En el caso de la composición $x=0.75$, la fase tetragonal presenta un valor solo ligeramente inferior al de la fase hexagonal, de la misma composición en x , representado en la **Figura I-59**. El hecho de que para esta composición, el valor de t_f se encuentre cercano a 1 justifica que ligeras variaciones en el contenido aniónico conduzcan a la estabilización de fases de simetría tetragonal y hexagonal.

Para las fases de simetría cúbica se esperarían factores de tolerancia mayores, y cercanos a 1, ya que se minimizarían las distorsiones y, por tanto, las tensiones en los enlaces Mn-O y A-O. El hecho de que se alejen de este valor está en buen acuerdo con el estudio realizado por Dabrowski y col.³⁷ en el que relacionan los factores de tolerancia con las variaciones en el contenido en oxígeno. Según demuestran estos autores, la presencia de vacantes aniónicas disminuye en gran medida el valor de t_f respecto del esperado para una fase estequiométrica de simetría cúbica.

No obstante, en estas fases con contenidos aniónicos similares, (**Figura I-61**) se observa que, a medida que aumenta la cantidad de Sr^{2+} , aumenta el factor de tolerancia, sugiriendo una mayor tendencia a la formación de fases cúbicas. El hecho de que no haya sido posible estabilizar fase cúbicas para composiciones de $x \leq 0.5$ se justifica por el hecho de que los valores de t_f se alejarían demasiado del valor ideal 1.

La fase ‘C04S06O2.48’, con contenido aniónico cercano a 2.5, presenta un valor de t_f comparable al de esta solución sólida $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ (**Figura I-60**) y que se desvía ligeramente de los valores correspondientes a las fases cúbicas, debido, probablemente al menor contenido aniónico que presenta esta fase.

En los refinamientos estructurales de todas estas muestras con deficiencia aniónica, (**Tabla I-11** y **Tabla I-13**), se ha tenido en cuenta la composición aniónica de estos materiales, obtenida por termogravimetría fijando la ocupación del oxígeno, teniendo en cuenta la estequiometría aniónica. Los intentos por refinar esta ocupación conducen a valores de contenido en oxígeno bastante alejados de los obtenidos experimentalmente, ya que los datos obtenidos por DRX no contienen información suficiente para llevar a cabo el refinamiento de estos valores. Se obtienen, en general, buenos ajustes para todas las fases.

Los parámetros de red obtenidos para las muestras con deficiencia aniónica ($0.04 \leq \delta \leq 0.55$, $0.35 \leq \delta \leq 0.52$), se recogen en la **Tabla I-11**. La variación de estos valores en función de la composición, x , se muestran en la **Figura I-62**. Para las fases de simetría tetragonal se ha representado el valor medio de los parámetros tetragonales a_t y b_t transformados a una celda cúbica ($a_c = a_t / \sqrt{2}$ y $a_c = b_t / 2$). Se observa, como es de esperar, un aumento en el parámetro de red al aumentar la composición en x . Las fases tetragonales, que presentan mayor contenido aniónico que las cúbicas, muestran en los dos casos,

³⁷ B. Dabrowski, O. Chmaissem, J. Mais, S. Kolesnik, J. D. Jorgensen, S. Short, *J. Solid State Chem.* **170** (2003) 154.

menores valores medios del parámetro de red que las correspondientes fases con mayor número de vacantes, en buen acuerdo con la mayor concentración de Mn^{4+} en las muestras.

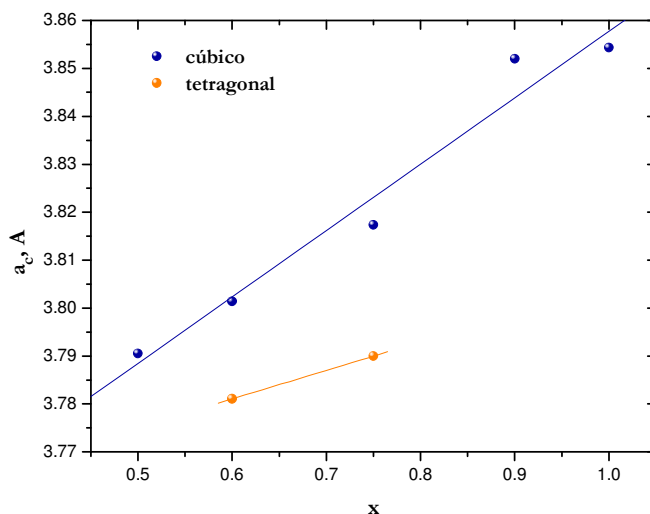


Figura I-62. Variación del parámetro de red y volúmen de la celda en función de x para las muestras de simetría cúbica y tetragonal del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.04 \leq \delta \leq 0.55$ y $0.35 \leq \delta \leq 0.52$).

I.6. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

I.6.1. SISTEMA $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$; ($0 \leq x \leq 1$ y $0.01 \leq \delta \leq 0.03$)

Las fases de este sistema presentan cierta deficiencia aniónica que va acompañada de una pequeña proporción de Mn^{3+} . En la **Tabla I-17** se recoge el estado medio de oxidación del Mn y el porcentaje de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. En este apartado se describe la influencia del pequeño contenido en Mn^{3+} ($\leq 6\%$) en las propiedades magnéticas.

Tabla I-17. Estado medio de oxidación del Mn y relación $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ en porcentaje para las muestras del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.01 \leq \delta \leq 0.03$)

x	Nombre	Mn^{n+}	$\% \text{Mn}^{3+} / \% \text{Mn}^{4+}$
0	'C1S0O2.98'	3.96	4/96
0.1	'C09S01O2.98'	3.96	4/96
0.25	'C07S02O2.97'	3.94	6/94
0.5	'C05S05O2.99'	3.98	2/98
0.75	'C02S07O2.98'	3.96	4/96
0.9	'C01S09O2.98'	3.96	4/96
1.0	'C0S1O2.99'	3.98	2/98

En la **Figura I-63** se representa la variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las muestras de composición $0 \leq x \leq 0.5$. Se observa una transición de PM a AFM, de acuerdo con lo descrito en bibliografía^{38,39}.

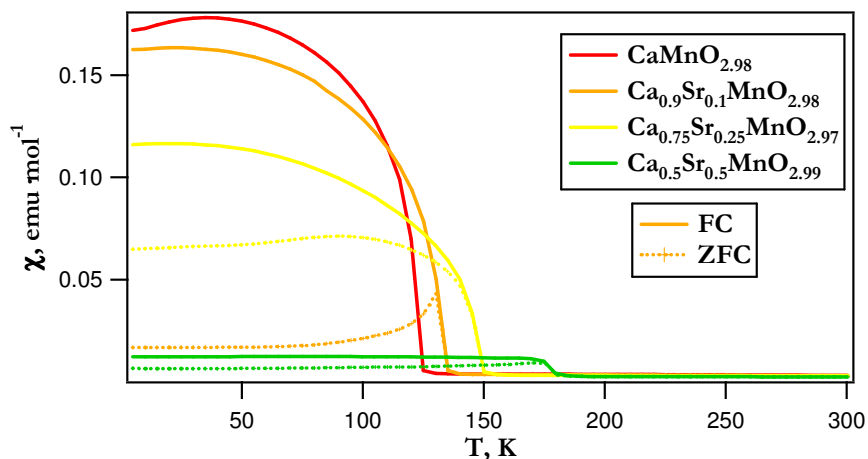


Figura I-63. Variación de la magnetización en función de la temperatura para las fases del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

En la **Figura I-64** se representa la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Se ha realizado un ajuste lineal en el intervalo de temperaturas entre 225-300 K según la ley de Curie-Weiss:

$$\chi^{-1} = -\frac{\Theta}{C} + \frac{1}{C} T$$

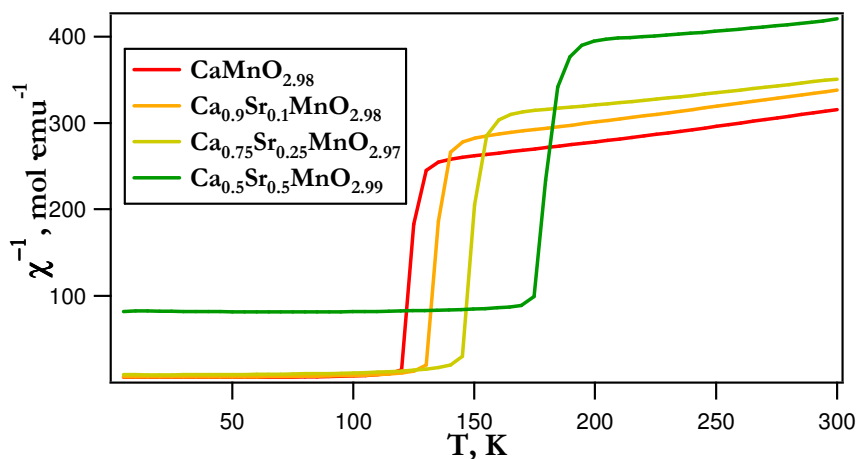


Figura I-64. Inversa de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura para los materiales ortorrómbicos del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.01 \leq \delta \leq 0.03$).

³⁸ T. Negas, R. Roth, *J. Solid State Chem.* **1** (1970) 409.

³⁹ A. D. Robertson, P. V. P. S. S. Sastry, A. R. West. *Journal of the European Ceramic Society* **16** (1996) 637.

En la **Tabla I-18** se recogen los parámetros obtenidos del ajuste. Las temperaturas de Weiss extrapoladas, θ , presentan valores negativos característicos de una interacción AFM y que en valor absoluto aumentan con el contenido en Sr, indicando un aumento de la fortaleza de estas interacciones. Los valores obtenidos para $\text{CaMnO}_{2.98}$ y $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{2.99}$, difieren de los dados por MacChesney y col.¹⁸ ($\theta = -540$ K y $\theta = -890$ K, respectivamente).

Los momentos magnéticos efectivos (μ_{exp}), obtenidos a partir del ajuste, así como los correspondientes calculados en la aproximación “spin only” (μ_{calc}), se muestran en la **Tabla I-18**. A medida que aumenta el contenido en Sr, los momentos experimentales se alejan del valor esperado. Este hecho puede deberse, como apuntan Zhou y col.⁴⁰ para otras perovskitas de Sr y Ca, a un estado electrónico no localizado para la fase con Sr, que provoca variaciones en la correlación de los spines, que tienden a estar más deslocalizados.

Tabla I-18. Resultados del ajuste a la ley de Curie-Weiss, y $T_{\text{Néel}}$ asociada a la transición.

x	C $\text{emu} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	θ K	μ_{exp} MB $\cdot \text{mol}^{-1}$	μ_{calc} MB $\cdot \text{mol}^{-1}$	$\mu_{\text{exp}} - \mu_{\text{calc}}$	$T_{\text{Néel}}$ K
0.0	2.70	-642.3	4.65	3.91	0.74	124.6
0.1	2.74	-627.3	4.69	3.91	0.78	135.2
0.25	3.41	-892.6	5.22	3.93	1.29	150.1
0.5	4.00	-1375.5	5.65	3.89	1.76	179.5

Las temperaturas de Néel asociadas a esta transición se recogen en la **Tabla I-18**, y están en buen acuerdo con las publicadas⁸. En la **Figura I-65**, se puede observar que esta $T_{\text{Néel}}$ aumenta con el contenido en Sr, de acuerdo con otros autores^{7,41}. Aunque sería de esperar que $\partial T_{\text{Néel}} / \partial a < 0$, debido a efectos geométricos, sin embargo, según Goodenough⁴², sugiere que la influencia química en este sistema es mayor que dichos efectos. En este sentido, la sustitución por cationes de mayor tamaño (con carácter más básico) tienen una menor contribución covalente al enlace A-O, provocando una menor competencia con la interacción Mn-Op _{π} que al ser más fuerte, da lugar a mayores $T_{\text{Néel}}$.

⁴⁰ J. S. Zhou, C. Q. Jin, Y. W. Long, L. X. Yang, J. B. Goodenough, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 046408-1.

⁴¹ J. B. MacChesney, H. J. Williams, J. F. Potter, R. C. Sherwood, *Phys. Rev.* **164** N 2 (1967) 779.

⁴² J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, **164** (1967) 785.

La variación del ángulo MnO_2Mn en la serie está también de acuerdo con el aumento de la $T_{\text{Néel}}$ al aumentar el contenido en Sr^{2+} , ya que en este sentido disminuye la distorsión de la estructura, y el ángulo se aproxima más a 180° , favoreciendo las interacciones a través de oxígeno (**Figura I-65**).

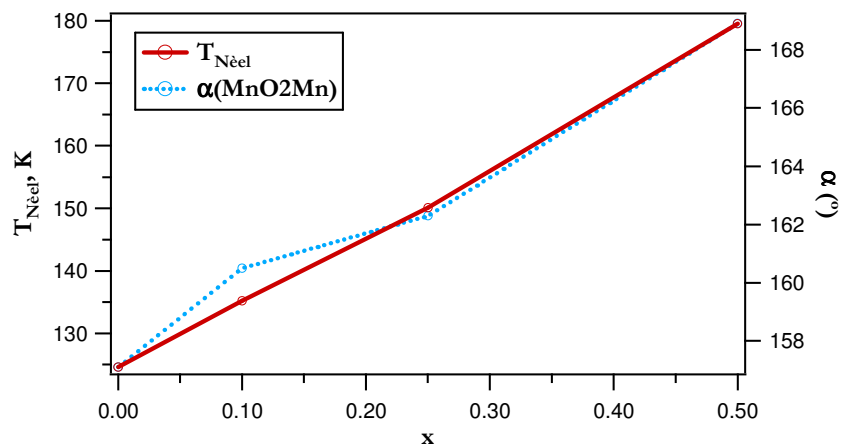


Figura I-65. Variación de la $T_{\text{Néel}}$ en función x y del ángulo MnO_2Mn para las muestras ortorrómbicas del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$ y $0.01 \leq \delta \leq 0.03$).

La disminución del valor de la magnetización a baja temperatura, (**Figura I-63**) en función de x , y la irreversibilidad de las curvas FC y ZFC, sugieren la existencia de una componente FM, en buen acuerdo con el trabajo de Yudin y col.⁴³ En las perovskitas ricas en Ca se han realizado medidas de magnetización frente al campo a $T=5$ K (**Figura I-66**) para la muestra ‘C09S01O2.98’. Se observa la existencia de histéresis a bajos campos (~ 4000 Oe) y una desviación de la linealidad indicativa de que el sistema no se satura, lo que sugiere la presencia de componente FM y AFM.

⁴³ V. M. Yudin, A. I. Gavrilishina, M. V. Artem'eva, M. F. Bryzhina, *Sov. Phys., Solid State* **7** N8 (1966) 1856.

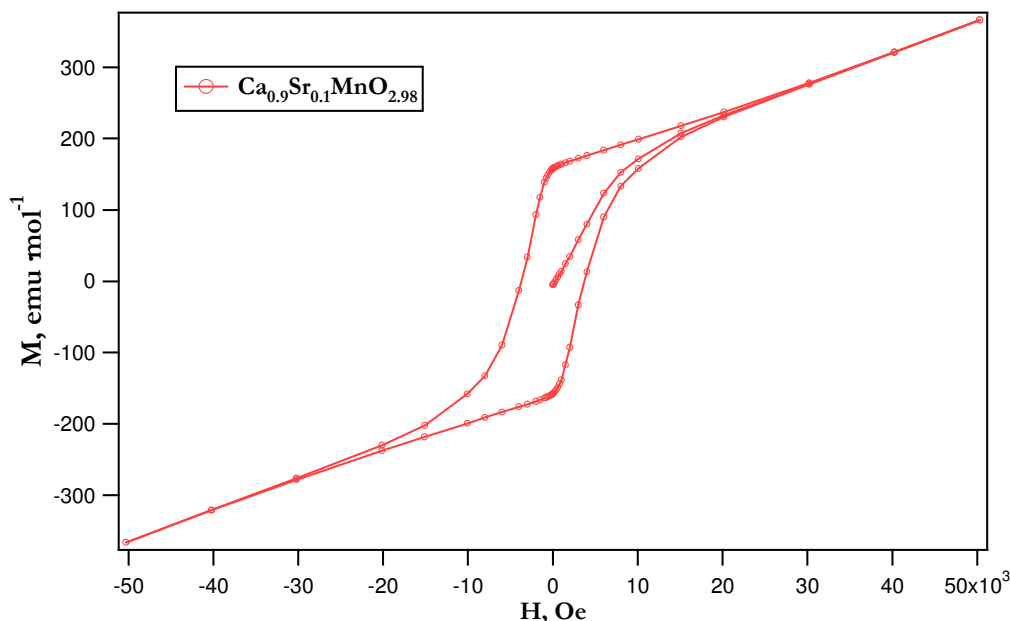


Figura I-66. Medida de magnetización frente al campo a $T=5$ K para la muestra 'C09S01O2.98'.

La componente FM, es probablemente debida a interacciones de tipo Dzyaloshinsky-Moriya (D-M), y consiste en una inclinación de los spines dentro de la red AFM, provocada por las distorsiones estructurales del material. Esto está de acuerdo con lo descrito por Chmaissem y col.⁴⁴ para las muestras de composición aniónica O_3 .

Sin embargo, no hay que descartar que esta pequeña contribución FM puede ser debida a interacciones de doble intercambio $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ en pequeños clusters FM formados por la presencia de una pequeña concentración de vacantes aniónicas.

En la **Figura I-67** se presenta la variación de la magnetización (FC a 5 K) con el ángulo MnO_2Mn , en función de x . Los datos se recogen en la **Tabla I-19**. Ambos parámetros siguen una misma tendencia. La magnetización disminuye al aumentar el ángulo, es decir al disminuir la distorsión ortorrómbica.

⁴⁴ O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, D. Brown, R. Kruk, P. Prior, B. Pyles, J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 134412.

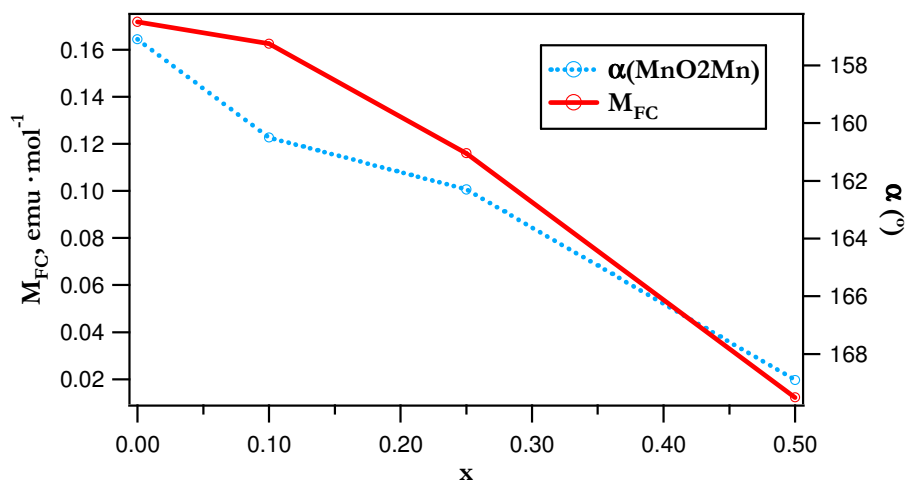


Figura I-67. Variación del valor de magnetización a 5K en las medidas FC, y del ángulo Mn-Oec-Mn, para las fases ortorrómbicas del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Tabla I-19. Valores de magnetización FC a 5 K y ángulo $\alpha(\text{MnO}_2\text{Mn})$ en el sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$ y $0.01 \leq \delta \leq 0.03$).

	$M_{FC}(5 \text{ K}), \text{emu mol}^{-1}$	$\alpha(\text{MnO}_2\text{Mn})$
0	0.17193	157.1
0.1	0.16262	160.5
0.25	0.11609	162.3
0.5	0.01218	168.9

En el extremo de mayor contenido en Sr, entre $0.75 \leq x \leq 1.0$, donde se han estabilizado fases de simetría hexagonal, el comportamiento magnético es diferente. La susceptibilidad magnética en función de la temperatura (Figura I-68) presenta un comportamiento análogo para las tres muestras. Entre 250 y 280 K se observa un máximo de la susceptibilidad acompañado de una ligera irreversibilidad en las curvas ZFC y FC. Este máximo ha sido asignado a una transición PM-AFM que corresponde a la interacción magnética entre dímeros adyacentes, en buen acuerdo con lo publicado⁴⁵. La interacción intra-dímeros no se observa ya que, de acuerdo con otros autores⁴⁵, se espera que aparezca a temperaturas (~ 350 K) superiores a las que permite el equipo en el que se han realizado las medidas. La interacción entre átomos magnéticos en octaedros compartiendo caras es

⁴⁵ P. D. Battle, T. C. Gibb, C. W. Jones, *J. Solid State Chem.* **74** (1988) 60.

más fuerte que la correspondiente a los que comparten vértices, tal como se esquematiza en la **Figura I-69**.

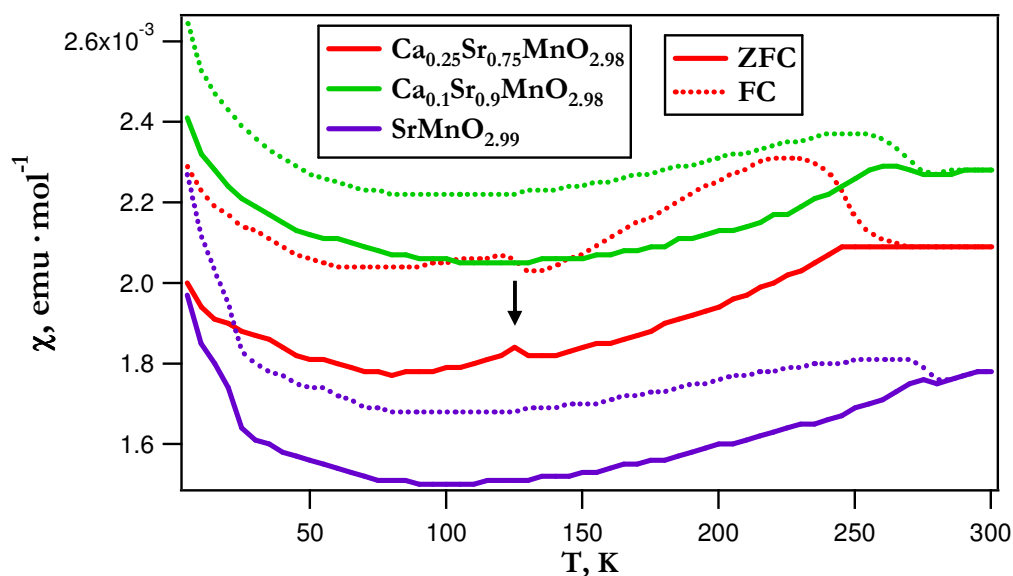


Figura I-68. Medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las fases hexagonales del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

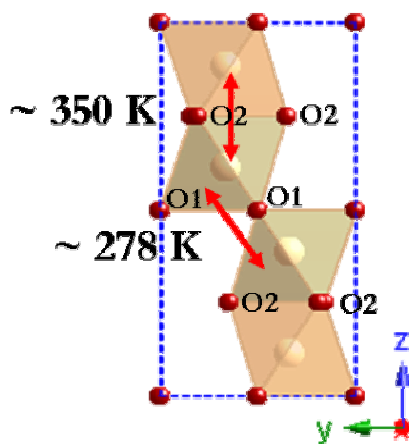


Figura I-69. Representación de la estructura hexagonal 4H donde se indican las temperaturas dadas en bibliografía para la fase SrMnO_3 .

La $T_{\text{Néel}}$ aumenta linealmente al aumentar el contenido en Sr^{2+} , como se observa en la **Figura I-70**. Este hecho se debe a que el aumento del tamaño del catión A hace disminuir el carácter covalente del enlace A-O, lo que fortalece el enlace Mn-O aumentando por tanto la temperatura de Néel.

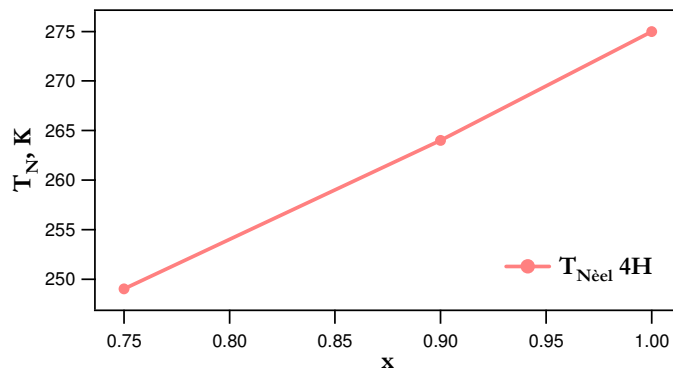


Figura I-70. Variación de la $T_{\text{Néel}}$ en función de x para las fases hexagonales del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$ y $0.01 \leq \delta \leq 0.03$).

Por otro lado, en la **Figura I-68** se observa una inflexión en la curva de χ en torno a 125 K, para la muestra 'C02S07O2.98'. Esta anomalía puede ser debida a una pequeña proporción de impureza que, sin embargo, no se ha detectado por DRX. Dado que esta fase constituye el límite de estabilidad del sistema hexagonal, cabe pensar en la segregación de una pequeña cantidad de perovskita $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ortorrómbica, no detectada por DRX, con una temperatura de Néel, como se observa en la **Figura I-63**, en torno a 125 K.

I.6.2. SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$

En la **Figura I-71** se muestra la variación de la susceptibilidad magnética FC y ZFC en función de la temperatura, para las distintas muestras estabilizadas.

En todas las composiciones se observa un comportamiento AFM; sin embargo, no se llegan a observar las temperaturas de la transición, ya que aparecen por encima del intervalo de medida, puesto que las correspondientes a los extremos de la serie son 350 K para la fase $\text{CaMnO}_{2.5}$ ⁴⁶ y 375 K para $\text{SrMnO}_{2.5}$ ⁴⁷.

Por debajo de 50 K se observa un aumento de la susceptibilidad al disminuir la temperatura, junto con una pequeña irreversibilidad de las curvas FC y ZFC, lo que pudiera ser debido a una pequeña contribución ferromagnética, con orden alrededor de 40-50 K. Este hecho puede deberse a la presencia de pequeños clusters de óxidos de Mn en estados mixtos de oxidación, como Mn_2O_3 o Mn_3O_4 que, como se explica más adelante, parece estar presente en las fases de composiciones aniónicas intermedias entre 3 y 2.5.

⁴⁶ K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. M. Longo, *J. Solid State. Chem.* **44** (1982) 89.

⁴⁷ T. Mori, K. Inoue, N. Kamegashira, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, *J. Alloys Compd.*, **296** (2000) 92.

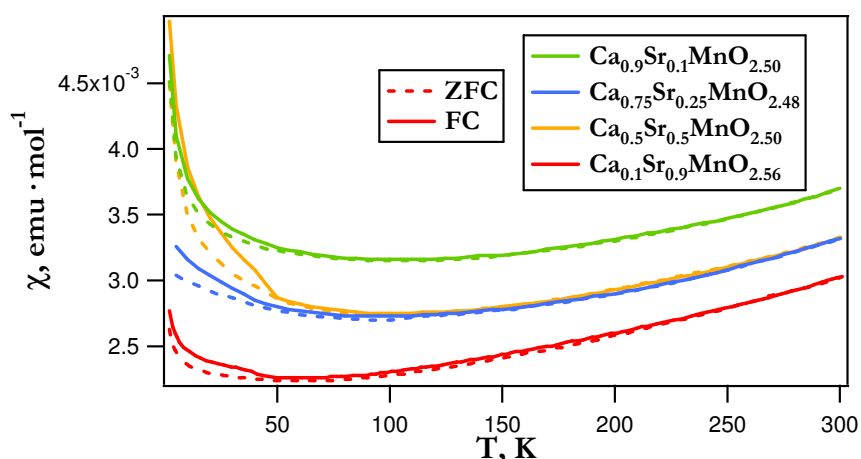


Figura I-71. Variación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura para las muestras $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($0.2 \leq x \leq 1.8$).

I.6.3. SISTEMA $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.04 \leq \delta \leq 0.52$): FASES CON DESORDEN DE LAS VACANTES ANIÓNICAS

Cuando las vacantes aniónicas se distribuyen al azar, como se ha descrito anteriormente, se observan fases con diferente simetría en función de la composición catiónica y del porcentaje de vacantes generadas en el material. En este sentido, se han aislado fases de simetría tetragonal, para las composiciones $x=0.6$ y 0.75 , con un reducido número de vacantes aniónicas ($0.04 \leq \delta \leq 0.05$) y fases cúbicas en el intervalo $0.5 \leq x \leq 1.0$, con estequiometría aniónica ($0.35 \leq \delta \leq 0.52$). En la **Tabla I-20** se recoge el estado de oxidación medio del Mn y el porcentaje de Mn^{3+} y Mn^{4+} en cada fase de este sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.04 \leq \delta \leq 0.52$).

Tabla I-20. Estado medio de oxidación del Mn y relación $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ en porcentaje para las muestras reducidas del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.04 \leq \delta \leq 0.52$).

x	Nombre	Mn ⁿ⁺	Mn ³⁺ °/Mn ⁴⁺ °%
0.5	'C05S05O2.65'	3.30	70/30
	'C04S06O2.95'	3.90	10/90
	'C04S06O2.57'	3.14	86/14
0.6	'C04S06O2.48'	2.96	-
	'C02S07O2.96'	3.92	8/92
0.75	'C02S07O2.56'	3.12	88/12
0.9	'C01S09O2.59'	3.18	82/18
1.0	'C0S1O2.65'	3.30	70/30

I.6.3.a. $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.95}$ y $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.96}$: simetría tetragonal

Las medidas de susceptibilidad, FC y ZFC, frente a la temperatura se muestran en la **Figura I-72**. Se observa, en ambos casos, un máximo de susceptibilidad en torno a 200 K, que ha sido atribuido a una transición PM a AFM. La irreversibilidad en las curvas FC y ZFC a menores temperaturas es análoga a la observada en las fases del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.01 \leq \delta \leq 0.03$). En la **Figura I-73** se representa la susceptibilidad en función de la temperatura para las fases tetragonales y las ortorrómbicas del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, donde se observa una continuidad en el comportamiento magnético en función de la composición catiónica.

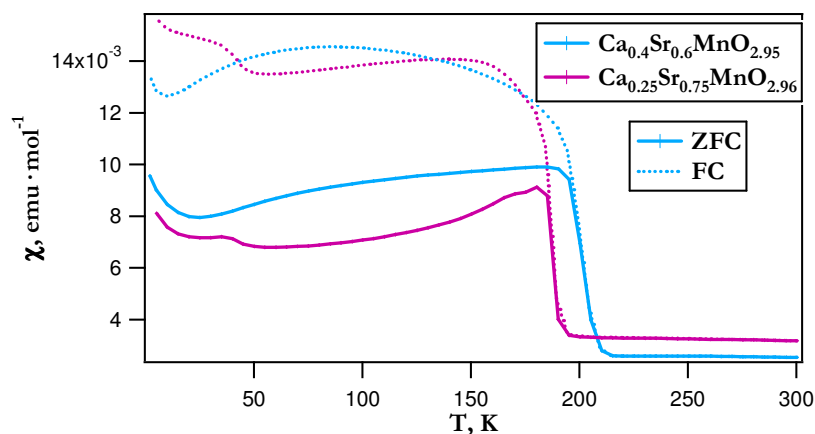


Figura I-72. Variación de la susceptibilidad magnética FC y ZFC en función de la temperatura para las fases 'C04S06O2.95' y 'C02S07O2.96' del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

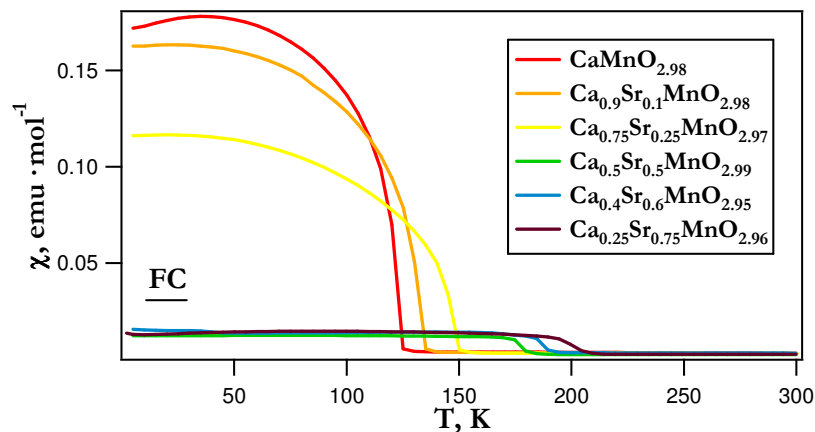


Figura I-73. Variación de la susceptibilidad magnética (FC) en función de la temperatura para las fases ortorrómbicas y tetragonales del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.01 \leq \delta \leq 0.05$).

A partir de los datos de la inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura (**Figura I-74**) se realiza un ajuste a alta temperatura (225-300 K) según la ley de Curie-Weiss, obteniéndose los resultados recogidos en la **Tabla I-21**.

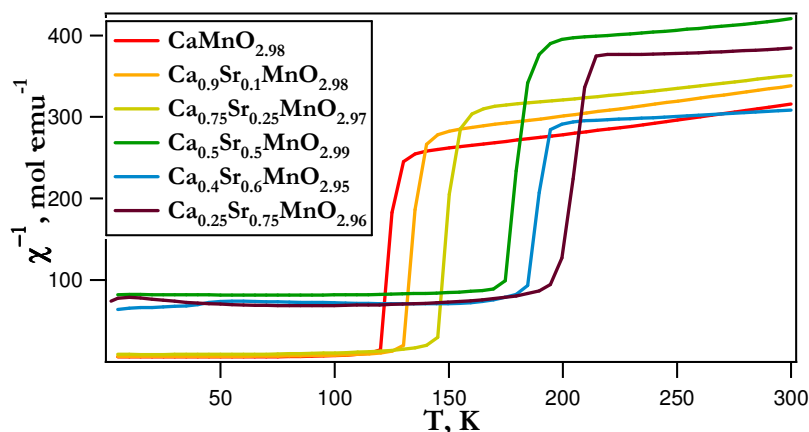


Figura I-74. Inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las fases ortorrómbicas y tetragonales del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.01 \leq \delta \leq 0.05$)

Tabla I-21. Resultados del ajuste a la ley de Curie-Weiss para las fases tetragonales del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

x	C $\text{emu} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	θ K	μ_{exp} $\text{MB} \cdot \text{mol}^{-1}$	μ_{calc} $\text{MB} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\mu_{\text{exp}} - \mu_{\text{calc}}$	$T_{\text{Néel}}$ K
0.6	6.92	-1828.2	7.44	3.97	3.47	189.5
0.75	7.42	-2549.0	7.70	3.95	3.75	204.5

Los valores obtenidos de θ y los momentos magnéticos efectivos (μ_{exp}), mantienen la variación observada en las fases ortorrómbicas: aumentan al aumentar x (**Tabla I-18**). Igualmente, la $T_{\text{Néel}}$ sigue esta tendencia aumentando con la concentración de Sr (**Figura I-74**).

La componente FM debida a interacciones de tipo (D-M) descrita para las fases ortorrómbicas se hace muy débil en este caso, ya que desaparece la distorsión estructural. No obstante, como se observa en la **Figura I-72**, se observa una pequeña diferencia entre las curvas de ZFC y FC.

En la **Figura I-75** se muestra la variación de la magnetización con el campo a 5 K de ‘C02S07O2.96’, tetragonal, y de ‘C09S01O2.98’, de simetría ortorrómbica. La curva correspondiente a la fase tetragonal, ‘C02S07O2.96’, no presenta histéresis, y la menor desviación respecto de un comportamiento lineal está de acuerdo con una componente FM mucho más débil.

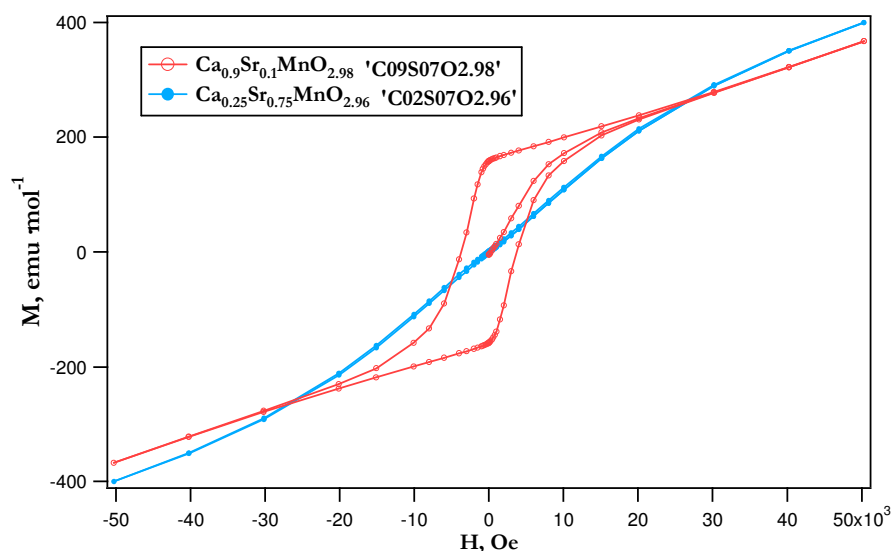


Figura I-75. Medidas de magnetización frente al campo para las fases ‘C09S01O2.98’ (ortorrómbica) y ‘C02S07O2.96’ (tetragonal) a 5K.

I.6.3.b. Fases cúbicas del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.35 \leq \delta \leq 0.52$)

Se han realizado medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, FC y ZFC, en las fases cúbicas del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, cuyos resultados se representan en la **Figura I-76**. Se observan menores valores de imanación que en las fases de simetría ortorrómbica y tetragonal de las mismas composiciones, lo que es consistente con la desaparición de la componente FM o ‘inclinación’ de los spines debida a interacciones del tipo D-M, ya que en este caso se trata de fases de simetría cúbica.

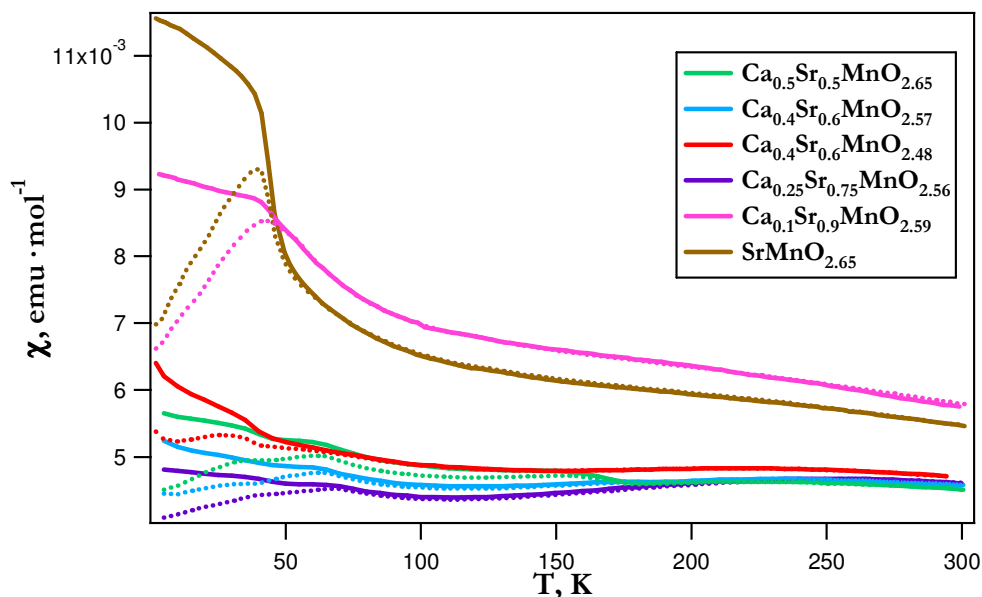


Figura I-76. Medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las fases cúbicas del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$.

Si se compara el comportamiento magnético al eliminar oxígeno, se comprueba que las interacciones de superintercambio que se producían en las fases ortorrómbicas y tetragonales, se ven desfavorecidas en las fases cúbicas, debido a la eliminación de un elevado porcentaje de oxígeno. Este hecho está de acuerdo con la casi total desaparición de la transición PM a AFM. En este sentido, como se muestra en la **Figura I-77**, únicamente para la fase ‘C05S05O2.65’, se observa una ligera inflexión a la misma temperatura que la $T_{\text{Néel}}$ del material con la subred aniónica completa ‘C05S05O2.99’.

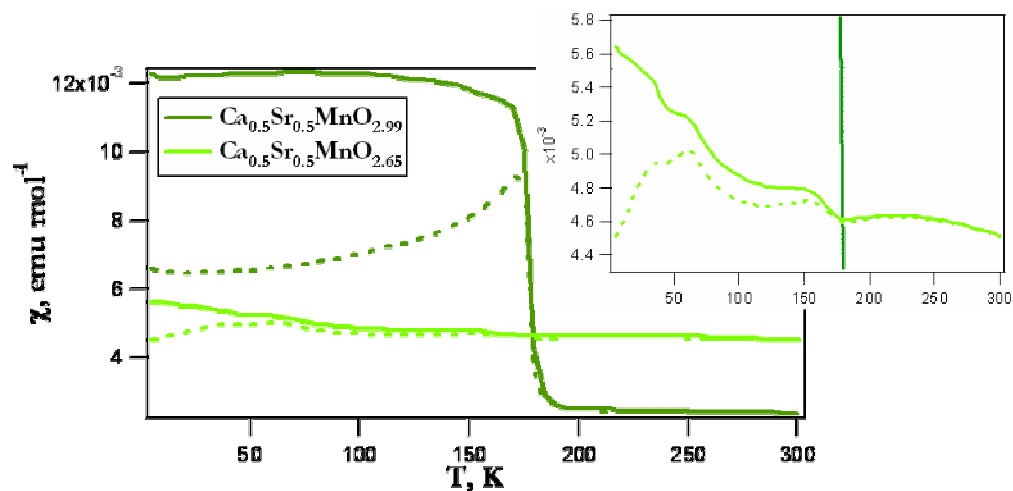


Figura I-77. Medidas de susceptibilidad magnética frente a la temperatura para las fases ‘05O2.98’ y ‘C05S05O2.65’. *Inset*: ampliación de la zona de la transición magnética.

En esta gráfica se observa que la temperatura de la transición no varía sustancialmente con el aumento de δ , en contraposición con lo publicado por Töpfer y col.⁷ para fases de estequiometría $x=0.5$ con $\delta=0.02$ y $\delta=0.25$.

En todas estas fases se observa, **Figura I-76**, una separación entre las curvas FC y ZFC a temperaturas por debajo de 70 K (en la **Figura I-78** se representa, ampliada, la medida para una de las composiciones). Este hecho podría ser debido a cambios en la configuración de spin en clusters de iones Mn con valencia mixta, como señalan D'yakonov y col.⁴⁸ para otras fases con Mn en estado de oxidación mixto. Estos autores sugieren que la separación en las señales de magnetización ZFC y FC puede ser debida a la existencia de fases magnéticas secundarias (óxidos de manganeso Mn_2O_3 y Mn_3O_4), que pueden tener un efecto en el comportamiento de las curvas de magnetización a baja temperatura, ya que sus transiciones magnéticas tienen lugar en torno a 42 K. Señalan, además, la existencia de un halo difuso en las medidas de DRX, que sugiere la existencia de clusters formados por iones Mn en estado mixto de oxidación y vacantes. En este sentido, se puede suponer que las inhomogeneidades microestructurales de nuestros materiales, previamente descritas en el estudio microestructural, son debidas a la formación de este tipo de clusters, que contienen iones Mn con diferente estado de oxidación y distintos estados magnéticos.

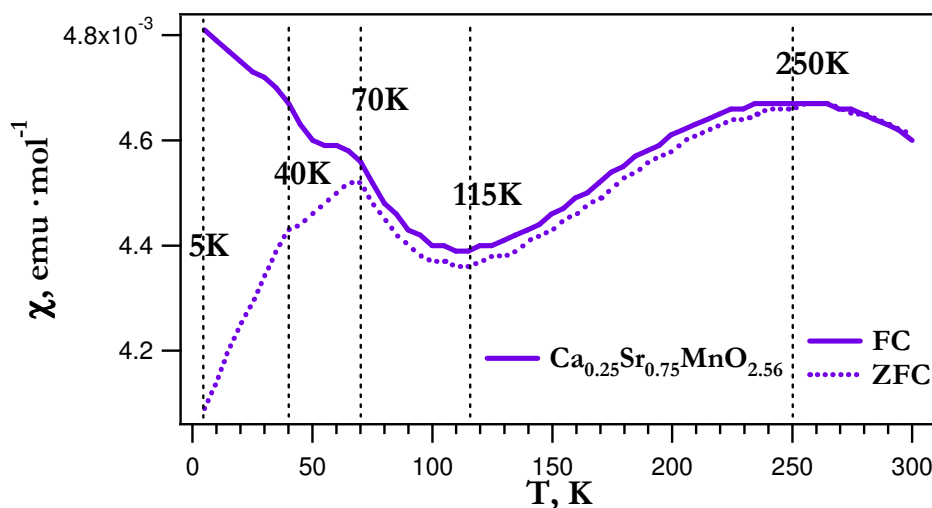


Figura I-78. Medida de susceptibilidad magnética frente a la temperatura de la fase 'C02S07O2.56'.

⁴⁸ V. P. D'yakonov, V. P. Paschenko, É. E. Zubov, V. I. Mikhaïlov, Y. Bukhantsev, I. M. Fita, V. A. Turchenko, N. A. Doroshenko, A. Szevczik, R. Zuberek, G. Szymczak, *Phys. Solid State* **45** (2003) 914.

Para todas las composiciones de esta serie se observa un comportamiento análogo. Con el fin de llevar a cabo una mejor caracterización, se han realizado medidas de magnetización frente al campo para una de las composiciones (C02S07O2.56). En la **Figura I-78** se indican las temperaturas a las que se han realizado las medidas, que se representan en la **Figura I-79a**. En todos los casos, se observa una variación lineal de la imanación con el campo, lo que indica ausencia de interacciones FM de largo alcance, de acuerdo con una simetría cúbica y la estructura en microdominios descrita previamente. Sin embargo, si se amplía la zona de bajos campos, **Figura I-79b**, se observa, en primer lugar, una asimetría de los ciclos en torno al valor de campo cero, para las medidas que presentan mayores campos coercitivos. Este hecho es indicativo de la existencia de diferentes redes magnéticas acopladas en el material, y es consistente con lo observado en el estudio microestructural y con los clusters de vacantes e iones Mn en estado de oxidación mixto previamente mencionados. Como se ha mostrado en los diagramas SAED correspondientes a estas fases cúbicas, aparece difracción difusa, y en algunos casos, máximos de difracción extra que sugieren la existencia de una superestructura generada por el orden de los octaedros y las pirámides de base cuadrada en zonas determinadas del cristal. Estos dominios cristalográficos, al presentar diferente composición en Mn^{n+} , podrán dar lugar a diversas señales magnéticas, que se acoplan entre sí, produciendo este desplazamiento.

Estos campos coercitivos podrían ser debidos a la presencia de pequeñas proporciones de óxidos Mn_2O_3 y Mn_3O_4 en los clusters. El estudio de materiales nanocristalinos de estos óxidos muestra comportamiento ferromagnético, con temperaturas de transición en torno a 35-45 K^{49,50}, en concordancia con la inflexión observada en la medida de la magnetización frente a temperatura de estas muestras (**Figura I-78**). Hay que indicar, además, que el campo coercitivo en estos ciclos varía con la temperatura, como se representa en la **Figura I-80**, siendo máximo a 40 K y haciéndose muy pequeño para el resto de temperaturas.

⁴⁹ S. Mukherjee, A. K. Pal, S. Bhattacharya, J. Raittila, Phys. Rev. B **74** (2006) 104413.

⁵⁰ C. W. Na, D. S. Han, D. S. Kim, J. Park, Y. T. Jeon, G. Lee, M. Jung, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 142504.

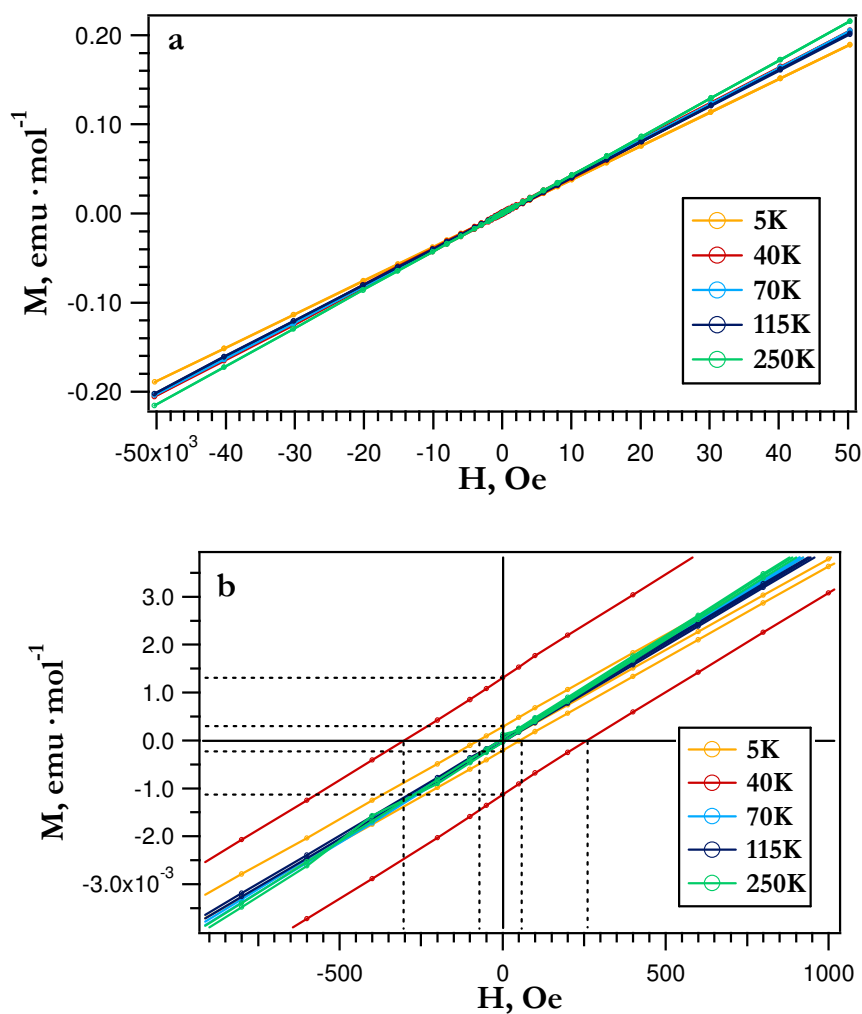


Figura I-79. a) Medidas de magnetización en función del campo a diferentes temperaturas de la fase $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.56}$, b) zona ampliada a bajos campos.

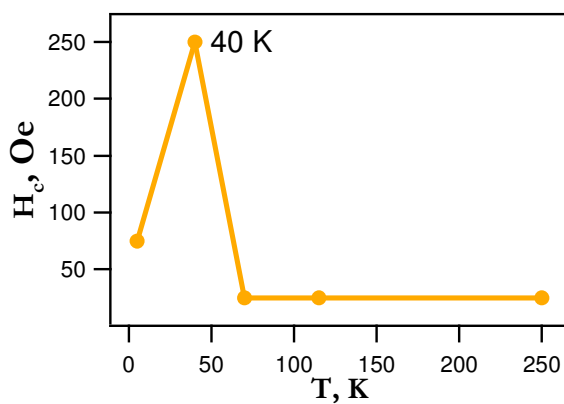


Figura I-80. Variación del campo coercitivo en función de la temperatura para la fase $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.56}$.

En el margen de composición $0.75 \leq x \leq 1.0$, la variación de la simetría en función de la concentración de vacantes varía de hexagonal a cúbica, pasando por tetragonal para $x=0.75$, hasta fases cúbicas. El comportamiento magnético al variar la simetría se compara, para la composición $x=0.75$, en la **Figura I-81**, donde se muestran las curvas correspondientes a las fases hexagonal ‘C02S07O2.98’, tetragonal ‘C02S07O2.96’ y cúbica ‘C02S07O2.56’. Se observa que el comportamiento magnético de las dos primeras varía de forma drástica con la simetría, a pesar de tratarse de fases de composición muy cercana. Este hecho se debe, por un lado, a las modificaciones en la subred aniónica, ya que la generación de vacantes aniónicas provoca una disminución en las interacciones a través de oxígeno. Por otro lado, las diferentes simetrías que presentan estos materiales debidas a importantes diferencias tanto en las distancias Mn-Mn como en los ángulos MnOMn, afectan en gran medida a las propiedades magnéticas, como se ha visto de forma particular para cada tipo estructural.

Las diferencias en el valor de la susceptibilidad entre la fase tetragonal y cúbica se deben a una pérdida en el número de interacciones a través de oxígeno en la fase cúbica, ya que presenta mayor número de vacantes aniónicas.

En cuanto a la fase hexagonal, a pesar de presentar la subred aniónica prácticamente completa, sus valores de susceptibilidad son aún más bajos que los de la cúbica. En este caso, la disminución en la susceptibilidad se debe a las mayores distancias existentes entre los Mn del material al adoptar esta simetría.

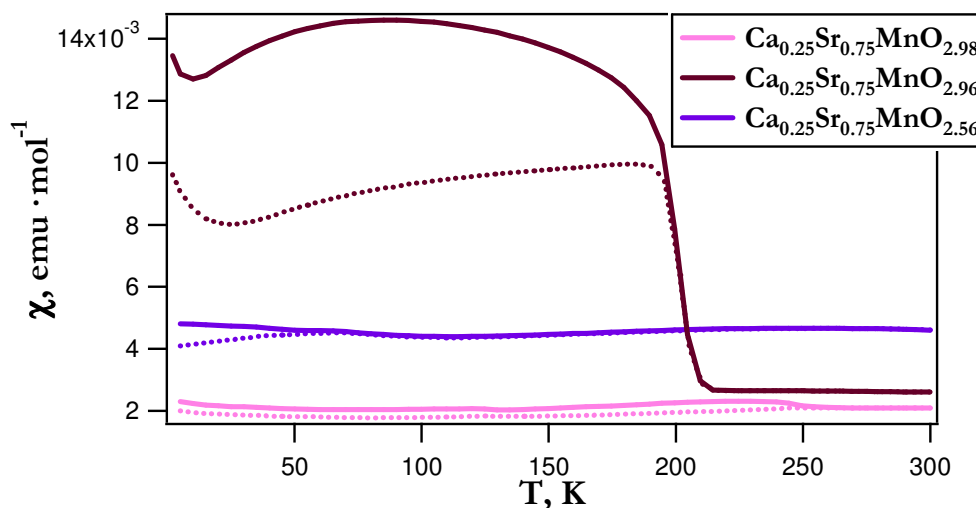


Figura I-81. Medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las distintas fases de composición $x=0.75$, hexagonal ‘C02S07O2.98’, tetragonal ‘0.75O2.96’ y cúbica ‘C02S07O2.56’.

I.6.4. FASES RE-OXIDADAS; ‘ox:C04S06O2.91’ y

‘ox:C02S07O2.96’

En la **Figura I-82** se muestra la variación de la susceptibilidad magnética ZFC y FC, en función de la temperatura, para las muestras ‘C04S06O2.95’ y ‘ox:C04S06O2.91’. El comportamiento en ambas muestras es similar, mostrando que la re-oxidación en este caso restaura las interacciones a través de oxígeno que se habían perdido en el proceso de reducción, como se ha visto para la muestra ‘C04S06O2.57’ en la **Figura I-76**. Del ajuste según la ley de Curie-Weiss de los datos en el intervalo de temperatura 225-300 K se obtienen los valores de $C=7.26 \text{ emu} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\theta=-2252.6 \text{ K}$, y $\mu=7.65 \mu\text{B} \cdot \text{mol}^{-1}$, próximos a los obtenidos para las fases de partida (**Tabla I-21**). La $T_{\text{Néel}}$ de 195.4 K es próxima a 189.5 K de la fase de partida.

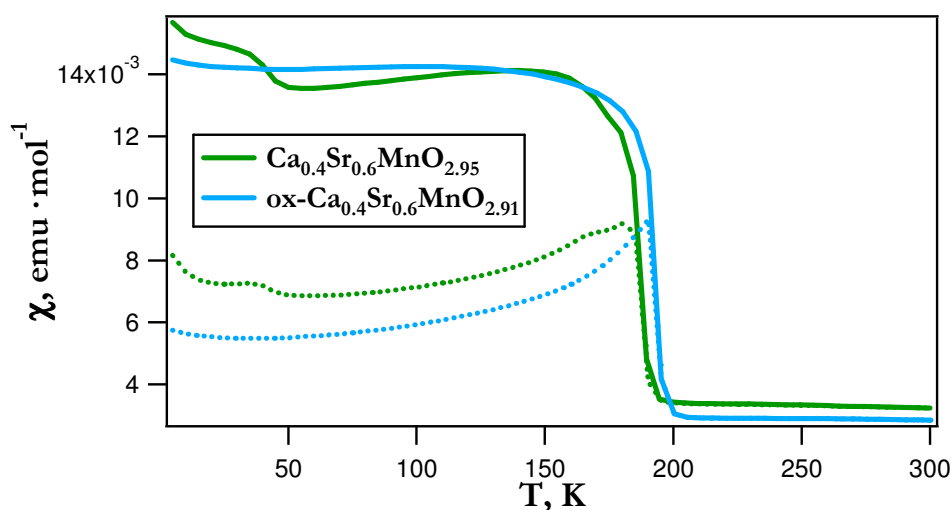


Figura I-82. Medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las muestras ‘C04S06O2.95’ y ‘ox:C04S06O2.91’.

En la **Figura I-83** se muestra la variación de la susceptibilidad magnética, ZFC y FC, frente a la temperatura para las muestras re-oxidada ‘ox:C02S07O2.96’, y la de partida, ‘C02S07O2.96’, junto con la fase reducida, ‘C02S07O2.56’.

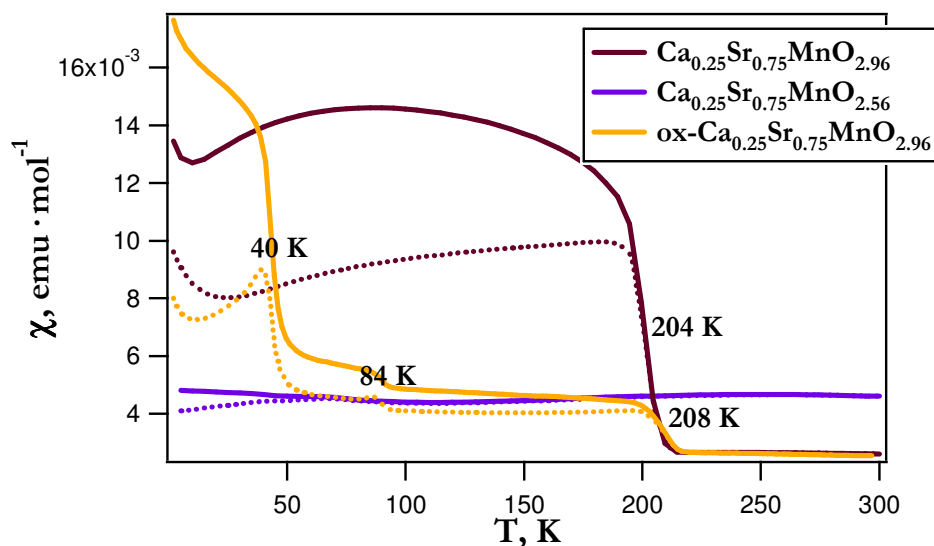


Figura I-83. Medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las fases ' $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.96}$ ', ' $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.56}$ ' y ' $\text{ox-Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.96}$ '.

La $T_{\text{Néel}}$ correspondiente a la muestra re-oxidada es 208 K, próxima a 204 K correspondiente a la fase ' $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.96}$ '.

El valor de magnetización a temperaturas menores de la $T_{\text{Néel}}$ es más bajo en esta fase que el valor del material de partida, y del mismo orden que el correspondiente a la fase reducida ' $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.56}$ '. Esto parece indicar que solamente se haya restablecido una parte de las interacciones a través de oxígeno, que se habrán roto en la fase reducida por la generación de $\sim 50\%$ de vacantes aniónicas. Este hecho está de acuerdo con una microestructura en dominios observada en la fase reducida, y que se mantiene en el proceso de re-oxidación, como se ha mostrado anteriormente. Debido a la existencia de estos dominios, se verán afectadas parte de las interacciones a través de oxígeno.

A mayores temperaturas, 250-300 K, donde se observa un comportamiento PM, se ha realizado un ajuste según la ley de Curie-Weiss, obteniéndose unos valores de $C=3.97 \text{ emu} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\theta=-1267.28 \text{ K}$, y $\mu=5.64 \text{ MB} \cdot \text{mol}^{-1}$. En este caso se obtiene un valor de θ inferior al de la fase tetragonal de partida ($\theta=-2549.0 \text{ K}$), de acuerdo con una disminución del número de interacciones AFM, debido a la microestructura en dominios de esta fase. El menor valor del momento magnético experimental obtenido se ve afectado de igual modo. Los dominios de pequeño tamaño no favorecen la deslocalización electrónica, y por ello no se obtiene el elevado momento magnético experimental ($7.70 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$) observado en la fase tetragonal de partida ' $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.96}$ '.

A temperaturas por debajo de la $T_{\text{Néel}}$ se produce un aumento brusco de la susceptibilidad magnética. Se observan dos inflexiones alrededor de 84 y 40 K. Este comportamiento sugiere la existencia de una pequeña componente FM. En este sentido, se ha realizado un estudio de magnetización frente al campo a diferentes temperaturas. Los resultados de estas medidas se muestran en la **Figura I-84**, junto con la medida correspondiente a la fase de partida ‘C02S07O2.96’ a 5 K.

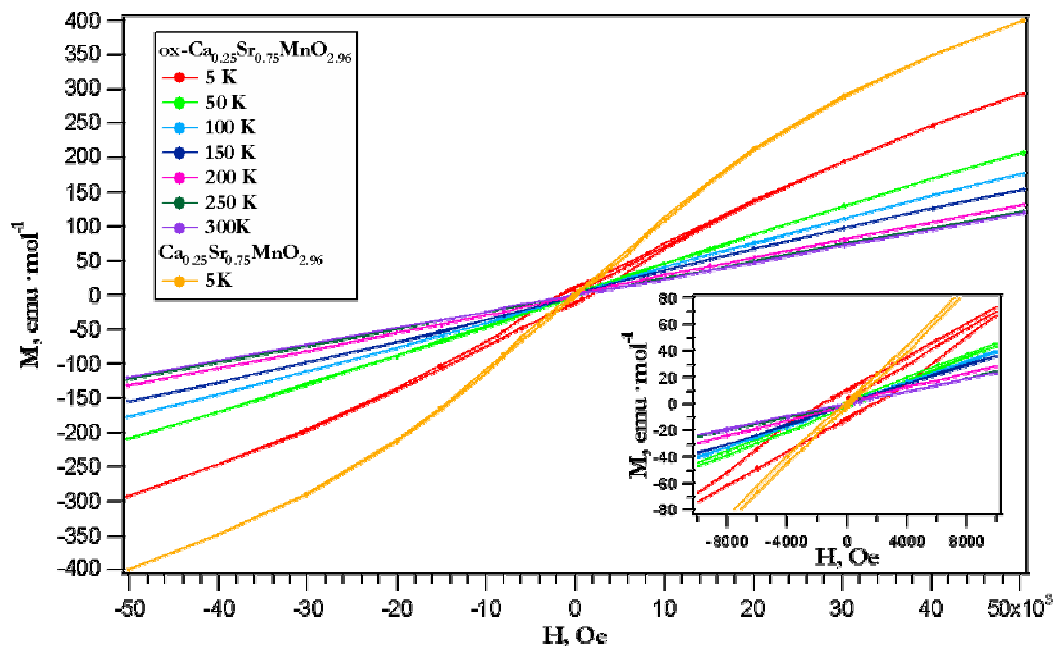


Figura I-84. Ciclos de histéresis para la fase ‘ox:C02S07O2.96’ a diferentes temperaturas, comparados con el del material de partida, ‘C02S07O2.96’ a 5K.

Únicamente la isoterma a 5 K para la fase ‘ox:C02S07O2.96’ muestra un campo coercitivo apreciable, de unos 1500 Oe (ampliación de la **Figura I-84**). Esta medida muestra también una ligera desviación de la linealidad, similar a la que presenta la fase ‘C02S07O2.96’, y que no se observa en el resto de las medidas. Este comportamiento está de acuerdo con la existencia de interacciones FM a baja temperatura, 5K. El campo coercitivo mayor en la fase re-oxidada puede estar relacionado con la existencia de una pequeña impureza de Mn_3O_4 en clusters de pequeño tamaño, generados probablemente tras el proceso de reducción, como se ha descrito para la fase reducida de esta composición catiónica.

Con el fin de realizar un estudio más detallado del comportamiento magnético de esta fase, y determinar su estructura magnética, se han realizado medidas de difracción de

neutrones entre 15-250 K. En la **Figura I-85** se muestra el diagrama de difracción de neutrones a alta y baja temperatura. Se observan, marcadas con flechas, las reflexiones extra en la medida de baja temperatura, a un valor 2θ de 33.5° y 67° . El máximo que aparece en torno a 72° (indicado con *) corresponde a la señal producida por el criostato.

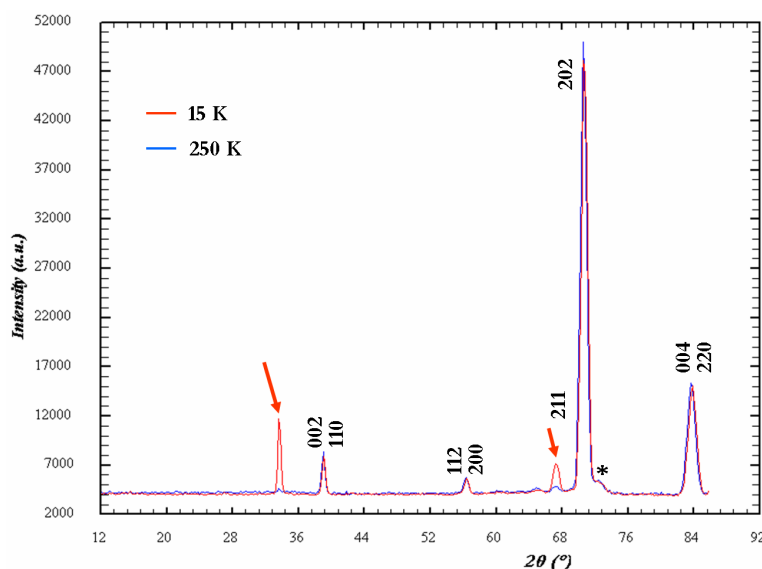


Figura I-85. Diagrama de difracción de neutrones a 15 K y 250 K para la fase 'oxC02S07O2.96'.

A partir de la información obtenida de las medidas de susceptibilidad en función de la temperatura, se ha comenzado refinando el difractograma de neutrones a 15 K empleando como modelo de partida la estructura magnética representada en la **Figura I-86**.

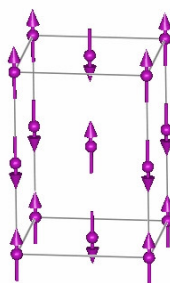


Figura I-86. Estructura magnética propuesta para la fase 'ox:C02S07O2.96'.

Este modelo supone interacciones AFM entre primeros vecinos, con vector de propagación $k=(000)$, de forma que la celda magnética y nuclear coinciden. El resultado gráfico del refinamiento magnético se muestra en la **Figura I-87**, donde se observa un

buen ajuste entre los datos experimentales y calculados. Los parámetros de ajuste del refinamiento son los siguientes: $R_B=4.19$, $R_m=5.68$, $R_p=3.16$, $R_{wp}=4.36$, $R_{exp}=4.9$, $\chi^2=1.4$.

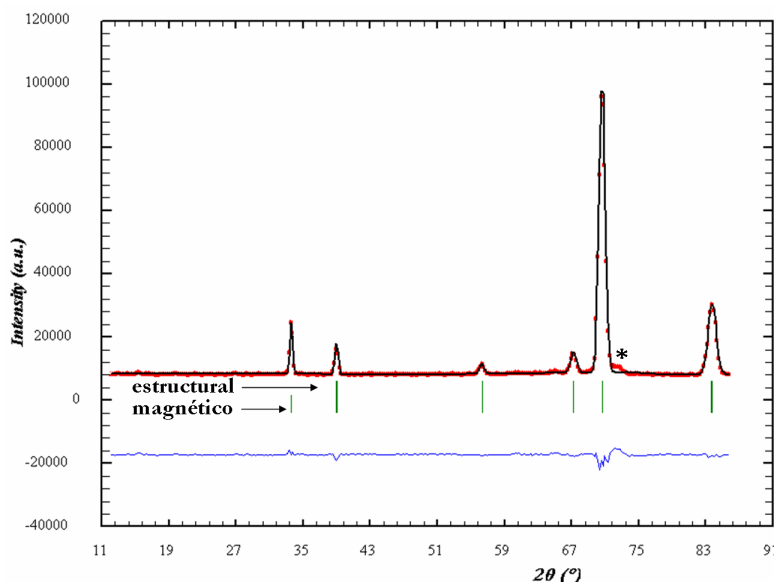


Figura I-87. Resultado gráfico del refinamiento magnético correspondiente a un modelo AFM para la fase 'ox:C02S07O2.96'.

Teniendo en cuenta las medidas de magnetización frente al campo, en las que se observa una cierta componente FM, se ha considerado la posible existencia de una pequeña contribución FM en esta fase. En este sentido, se ha llevado a cabo el refinamiento de la estructura magnética incluyendo una componente FM, cuyo modelo se representa en la **Figura I-88**. Esta componente FM no se ajusta a los máximos de difracción magnéticos. Esto está de acuerdo con una contribución FM debida a la existencia de los citados clusters de fases con estado de oxidación mixto del Mn. Estos clusters deben presentar un tamaño inferior al que se puede detectar por la técnica de difracción de neutrones.

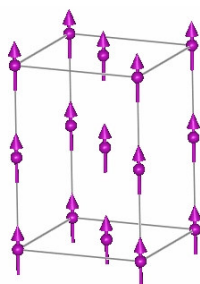


Figura I-88. Modelo magnético de la componente FM propuesta para la fase 'ox:C02S07O2.96'.

I.7. CONCLUSIONES

El conjunto de los resultados descritos permite extraer las siguientes conclusiones:

1. En el sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ se ha estabilizado por primera vez una fase hexagonal 4H de composición $x=0.75$, estableciéndose un nuevo límite para la estabilización de simetría hexagonal en estos materiales.
2. Se ha estabilizado una nueva solución sólida de fórmula general $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$, y simetría ortorrómbica $Pbam$, en todo el margen de composición. Entre los extremos de la serie, $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ y $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$, las variaciones de composición se acomodan por medio de una disminución de la distorsión ortorrómbica al aumentar el valor de x .
3. Se han sintetizado y caracterizado, estructural y magnéticamente, 6 nuevos óxidos pertenecientes al sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. Los óxidos estabilizados pertenecen al intervalo $0.5 \leq x \leq 2.0$, ya que es en este margen de composición más rico en Sr donde es posible aislar fases con deficiencia aniónica y diferente simetría respecto de las fases con la subred aniónica completa. Los nuevos óxidos son:

- $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.65}$ ('C05S05O2.65')
- $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.57}$ ('C04S06O2.57')
- $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{2.48}$ ('C04S06O2.48')
- $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{MnO}_{2.56}$ ('C02S07O2.56')
- $\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_{2.59}$ ('C01S09O2.59')
- $\text{SrMnO}_{2.65}$ ('C0S1O2.65')

El estudio por DRX se ajusta, en todos los casos, a una celda de simetría cúbica, con G. E. $Pm\bar{3}m$.

Por otro lado, el estudio por SAED y HREM pone de manifiesto que la variación de composición se acomoda por la introducción de pirámides de base cuadrada. La distribución de estas pirámides varía en función de la composición catiónica, de modo que se han propuesto diferentes modelos estructurales que explican el orden observado. Para el margen de composición $0.5 \leq x \leq 0.75$ se han propuesto modelos que corresponden a una estequiometría aniónica 2.75, 2.62 y 2.50, que deben encontrarse conjuntamente en estas fases formando clusters de orden de pequeño tamaño. Por otro lado, para el margen de composición $0.9 \leq x \leq 1.0$, donde se han observado características microestructurales

diferentes, se ha propuesto un modelo de estequiometría aniónica 2.60, basado en la nueva celda microestructural.

4. El estudio magnético de estos nuevos óxidos con simetría cúbica está de acuerdo con la estructura en microdominios. El comportamiento magnético es producto, por un lado, de la existencia de diferentes proporciones de Mn^{3+} , que interacciona con el Mn^{4+} por un mecanismo de doble canje y por otro, de la existencia de vacantes aniónicas que rompen una parte de las interacciones entre Mn a través de oxígeno, dando lugar a interacciones de orden a corto alcance, y a una estructura magnética en clusters. Las medidas realizadas confirman la existencia de dichos clusters de pequeño tamaño, en los que estarán presentes pequeñas proporciones de Mn, en forma de óxidos Mn_2O_3 y Mn_3O_4 , en proporciones no detectables por DRX, que aportan una componente FM a estas fases.

5. Se ha comprobado que los procesos de re-oxidación permiten restaurar gran parte de las interacciones a través de oxígeno, y que se mantiene la microestructura en dominios y las pequeñas proporciones de óxidos de Mn formados en los procesos de reducción.

6. Se ha determinado la estructura magnética de una de las fases tetragonales re-oxidadas, que coincide con la estructural, y se ha comprobado que la componente FM presente en esta fase se produce por la formación de los citados clusters de Mn en estado mixto de oxidación.

Capítulo II. Sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$

II. SISTEMA $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$; $0 \leq \delta \leq 0.55$)	106
II.1. INTRODUCCIÓN	106
II.2. BÚSQUEDA DE NUEVOS MATERIALES	112
II.3. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES	112
II.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	113
II.4.1. ANÁLISIS QUÍMICO	113
II.4.1.a. Espectroscopía de rayos X por dispersión de energías (XEDS)	113
II.4.1.b. Termogravimetría	113
II.4.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	118
II.4.2.a. Estudio por difracción de Rayos X (DRX)	118
II.4.2.a.1. Serie oxidada (o)	118
II.4.2.a.2. Serie intermedia (i)	123
II.4.2.a.3. Serie reducida (r)	128
II.4.2.b. Estudio por difracción de electrones y microscopía electrónica de alta resolución (HREM)	135
II.4.2.b.1. Serie oxidada (o): $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($\delta=0.0-0.03$)	135
a) $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4.00}$ ($x=0$)	135
b) Muestras de composición $0.25 \leq x \leq 2$	142
II.4.2.b.2. Serie intermedia (i): $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$ y $0.20 \leq \delta \leq 0.28$)	150
a) Materiales con distorsión ortorrómbica: $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.73}$ y $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.76}$	150
b) Materiales tipo $I4/mmm$ ($0.5 \leq x \leq 2$)	153
II.4.2.b.3. Transición ortorrómbico \leftrightarrow tetragonal en el sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$; $0 \leq \delta \leq 0.28$)	154
II.4.2.b.4. Serie reducida (r): $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0.45 \leq \delta \leq 0.55$)	158
a) Materiales tipo $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$; $0 \leq x \leq 0.25$	159
b) Materiales tipo $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$; $0.5 \leq x \leq 2.0$	162
II.4.3. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	173
II.4.3.a. Serie oxidada (o): $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0.0 \leq \delta \leq 0.03$)	173
II.4.3.b. Serie intermedia (i): $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0.20 \leq \delta \leq 0.28$)	178
II.4.3.c. Serie reducida (r): $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0.45 \leq \delta \leq 0.55$)	189
II.5. CONCLUSIONES	196

II. SISTEMA $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$; $0 \leq \delta \leq 0.55$)

II.1. INTRODUCCIÓN

El intercrecimiento de n capas perovskita con una tipo NaCl da lugar a una serie homóloga de fórmula general $\text{A}_{n+1}\text{M}_n\text{X}_{3n+1}$, conocida como serie de Ruddlesden-Popper¹, a raíz de sus trabajos en óxidos derivados del aristotipo de la familia perovskita, que dieron lugar a la descripción de las estructuras $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($n=2$) y $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($n=3$)^{1,2}. El término $n=1$ de esta serie, lo constituye el conocido tipo estructural K_2NiF_4 ^{3,4} que se estabiliza cuando los cationes A tienen mayor radio iónico que los M. Los cationes M se encuentran en octaedros coordinados con oxígeno, y conectados entre sí a través de los vértices, en el plano ab de la estructura. Las capas de octaedros se unen a través del ión de mayor tamaño A, a lo largo de la dirección $[001]$. El poliedro alrededor de A presenta coordinación 9, de forma que los bloques perovskita están desplazados uno con respecto al siguiente $\sqrt{2} a_c$ en la dirección $[110]_c$.

La estabilidad de este tipo estructural se puede determinar por el factor de tolerancia de Goldschmidt⁵. En este sentido, el sistema $\text{Ln}_{2-x}\text{A}_x\text{MO}_4$ ^{6,7} (Ln =lantánido, A =alcalinotérreo y $\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}$) presenta tres tipos conocidos de estructuras, que se denominan de forma sencilla como T, T' y T*. La estabilidad de cada fase depende, en principio, del radio iónico medio de los cationes que ocupan las posiciones A de la subestructura perovskita. Estas estructuras son idénticas entre sí respecto a la posición de los átomos metálicos, y difieren respecto a la localización de los átomos de oxígeno. La fase tipo T es el arquetipo K_2NiF_4 con simetría tetragonal $I4/mmm$. En la fase tipo T', los oxígenos apicales de los octaedros que forman las capas perovskita de la estructura T se desplazan de forma que se obtienen capas de planos cuadrados MO_2 compartiendo vértices, separados por capas tipo fluorita AO_2 donde el catión A está rodeado por ocho átomos de oxígeno. Por último, el tipo estructural T* se puede describir como un intercrecimiento ordenado a lo largo del eje c de media celda tipo T y media tipo T' conduciendo a una coordinación piramidal de base cuadrada del catión M. Las posiciones A presentan dos tipos de coordinación: 8 en los bloques tipo T' y 9 en los tipo T.

¹ S. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Crystallogr.* **11** (1958) 54.

² S. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Crystallogr.* **10** (1957) 538.

³ D. Balz, *Naturwissenschaften* **40** (1953) 241.

⁴ D. Balz, K. Plieth, *Z. Elektrochem.* **59** (1955) 545.

⁵ V. H. Goldschmidt, "Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, VIII" (1927-28).

⁶ K. K. Singh, P. Ganguly, C. N. R. Rao, *Mat. Res. Bull.* **17** (1982) 493.

⁷ J. F. Bringley, S. S. Trail, B. A. Scout, *J. Solid State Chem.* **88** (1990) 590.

Uno de los cationes M que ha dado lugar a mayor número de términos en esta serie homóloga es el Mn que ha suscitado un particular interés debido tanto a la presencia de magnetorresistencia colosal como a sus interesantes propiedades magnéticas y de transporte, muy sensibles a la dimensionalidad^{8,9}.

Sr_2MnO_4 , inicialmente preparado por Baltz y Plieth⁴, fue identificado como una estructura tipo K_2NiF_4 con parámetros de celda $a_t=3.7$ Å y $c_t=12.43$ Å. Bouloux y col.¹⁰ determinaron la estructura cristalográfica que, como se representa en la **Figura II-1a** corresponde al tipo T (tetragonal).

Por su parte, Ca_2MnO_4 no presenta una estructura tipo T, ya que los octaedros MnO_6 están ligeramente girados ($\sim 9.2^\circ$) en torno al eje c, alternando el sentido de giro en capas sucesivas. Esto da lugar a una celda unidad $a \approx 5.2$ Å $c \approx 24$ Å y G.E. $I4_1/acd$ con celda unidad relacionada con la tipo K_2NiF_4 ideal según los parámetros $a=\sqrt{2} a_t$ y $c=2c_t$ ¹¹ (**Figura II-1b**). Sin embargo, estudios por D.E. y HREM¹² ponen de manifiesto la coexistencia de dos fases cristalinas, en forma de dominios más o menos grandes que intercrecen coherentemente en el mismo cristal, una fase tipo $I4_1/acd$, y una segunda fase ortorrómbica $Aba2$, donde los octaedros, además de rotar en el plano, presentan una ligera inclinación respecto del eje c ($\sim 4.0^\circ$), dando lugar a una celda unidad $a \approx c \approx \sqrt{2} a_t$ y $b \approx c_t \approx 12$ Å.

Desde el punto de vista magnético, se han descrito diferentes estructuras para estos dos óxidos. Para la fase Sr_2MnO_4 , la celda magnética se relaciona con la K_2NiF_4 , con $a_{\text{magn}}=2a_{\text{crist}}$ y $c_{\text{magn}}=c_{\text{crist}}$ ¹⁰. Los momentos magnéticos de Mn^{4+} se disponen paralelos al eje c, de forma que en las capas MnO_2 cada ión Mn^{4+} está rodeado por 4 vecinos de spin opuesto, encontrándose una lámina idéntica con una traslación $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, como se muestra en la **Figura II-2a**. Las medidas de susceptibilidad magnética muestran¹³ un comportamiento característico de acoplamiento magnéticos de baja dimensionalidad. No se producen interacciones de un Mn^{4+} con los vecinos de capas adyacentes, de acuerdo con el carácter bidimensional de este material. El momento magnético a 4.2 K resulta 2.42 MB para los iones Mn^{4+} , mucho más bajo del esperado para un ión $3d^3$, hecho que se explica debido al fuerte

⁸ P. D. Battle, M. A. Green, N. S. Laskey, J. E. Millburn, P. E. Radaell, M. J. Rosseinsky, S. P. Sullivan, J. F. Vente, *Phys Rev. B* **54** (1996) 15967.

⁹ R. Mahesh, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **122** (1996) 448.

¹⁰ J. C. Bouloux, J. L. Soubeyroux, G. Le Flem, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **38** (1981) 34.

¹¹ K. Poeppelmeier, M. E. Leonwicz, M. Longo, *J. Solid State Chem.* **59** (1985) 71.

¹² C. Autret, C. Martin, M. Hervieu, R. Retoux, B. Raveau, G. André, F. Bourée. *J. Solid State Chem.*, **177** (2004) 2044.

¹³ J. C. Bouloux, J. L. Soubeyroux, G. Le Flem, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **38** (1981) 34.

carácter covalente de los enlaces $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ dentro de cada lámina y a la estructura bidimensional de este material.

La situación encontrada en el Ca_2MnO_4 es más compleja. C. Autret y col.¹² proponen la existencia de dos estructuras AFM por debajo de la temperatura de Néel ($T_{\text{Néel}} \sim 115$ K). La primera de ellas, mostrada en la **Figura II-2b**, idéntica a la celda estructural ($\sqrt{2} a_p$, $c \sim 24$ Å), con los momentos magnéticos paralelos al eje c . Esta celda se puede describir como formada por planos AFM que se acoplan entre sí AFM. La segunda estructura magnética y minoritaria, **Figura II-2c**, consiste en un acoplamiento FM de planos AFM ordenados de forma alterna.

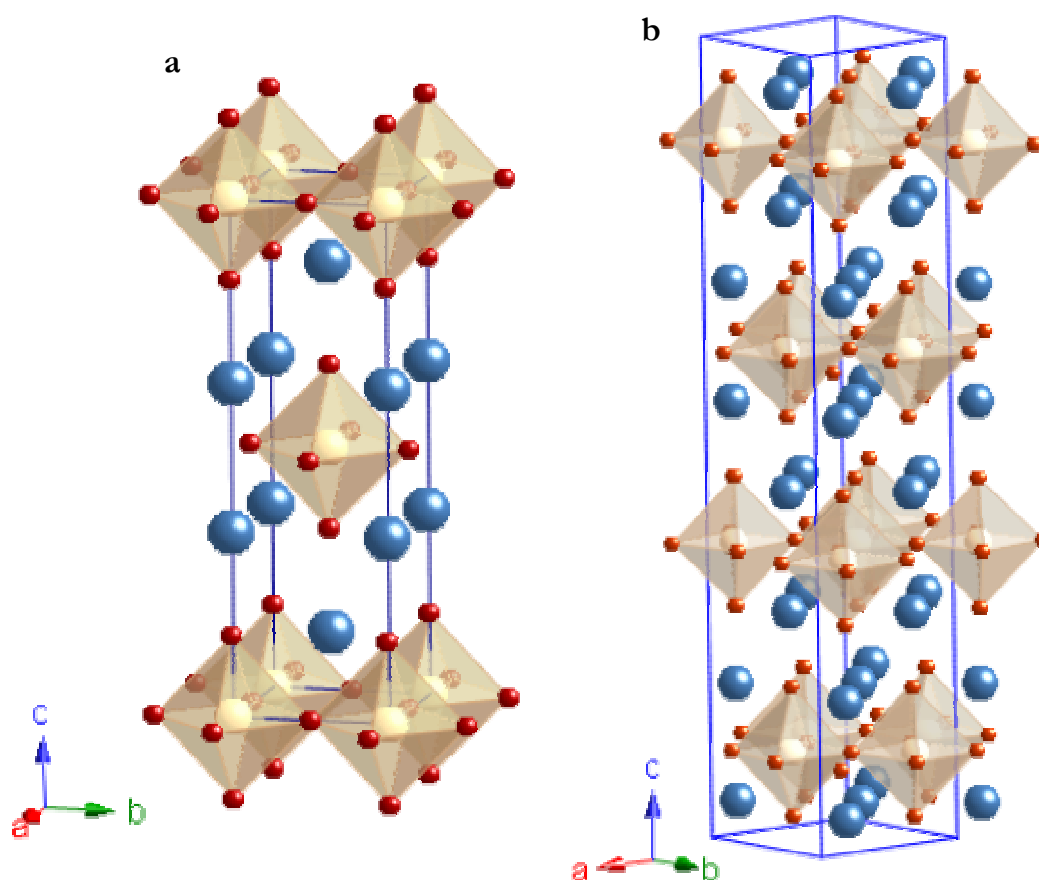


Figura II-1. Estructuras correspondientes a: a) Sr_2MnO_4 ($I4/mmm$: $a \times c$) y b) Ca_2MnO_4 . ($I4_1/acd$: $\sqrt{2} a \times 2c$).

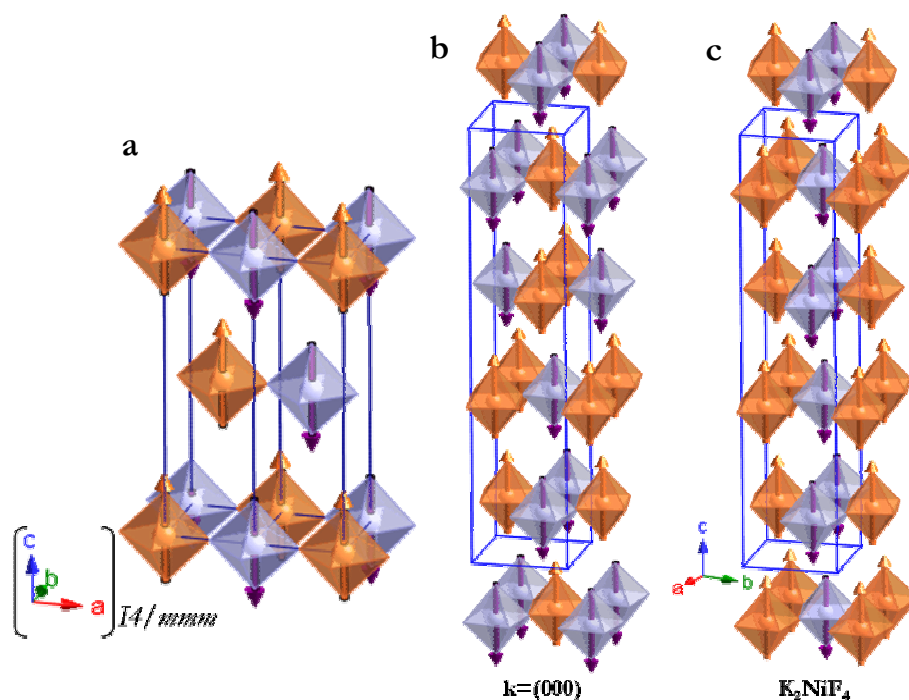


Figura II-2. Estructuras magnéticas correspondientes a: a) Sr_2MnO_4 ($a_{\text{mag}}=2a_t$, $c_{\text{mag}}=c_t$) y a Ca_2MnO_4 : b) $a_{\text{mag}}=\sqrt{2} a_t$, $c_{\text{mag}}=24 \text{ \AA}$ c) $a_{\text{mag}}=2a_t$, $c_{\text{mag}}=c_t$.

El efecto de la variación de composición en la subred aniónica ha sido menos estudiado. En este sentido, cabe recordar que se ha aislado un material de composición $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.84}$ ¹⁴ isoestructural con K_2NiF_4 , y parámetros $a=3.8058(3) \text{ \AA}$ y $c=12.532(1) \text{ \AA}$. Por lo que respecta al sistema con Ca, se ha descrito un compuesto de composición media $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.65}$ ¹⁵, que en realidad corresponde a una mezcla de fases Ca_2MnO_4 y $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$.

La generación de un mayor número de vacantes aniónicas, alrededor de un 50%, conduce a fases $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ ^{11,16}, $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5+\delta}$ ¹⁷ y $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$ ¹⁸. En estos materiales, las vacantes se encuentran ordenadas en los planos MnO_2 dando lugar a superestructuras de las correspondientes Ca_2MnO_4 y Sr_2MnO_4 .

$\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ cristaliza en el G.E. $Bbcm$, con parámetros de red $a=5.30 \text{ \AA}$, $b=10.05 \text{ \AA}$ y $c=12.23 \text{ \AA}$. Estructuralmente puede describirse como formada por capas de pirámides de base cuadrada MnO_5 que comparten vértices, análoga a la descrita $\text{CaMnO}_{2.5}$. Es interesante

¹⁴ R. Kriegel, H. Borrmann, A. Simon, A. Feltz, *Z. Naturforsch. Teil B*, **48** (1993) 15.

¹⁵ L. Rormark, A. B. Morch, K. J.C., S. Stolen, T. Grande. *Chem. Mater.* **13** (2001) 4005.

¹⁶ K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. M. Longo, *J. Solid State Chem.* **44** (1982) 89.

¹⁷ L. J. Gillie, A. J. Wright, J. Hadermann, G. Van Tendeloo, C. Greaves, *J. Solid State Chem.* **167** (2002) 145.

¹⁸ C. Kato, S. Jikubo, M. Soda, M. Sato, K. Kakurai, S. Yoshii, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 3 (2005) 1026.

resaltar que la muestra $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ no ha podido ser aislada como una fase pura sino que se han obtenido además impurezas de Ca_2MnO_4 , Ca_2MnO_3 y CaCO_3 .

En el extremo de la serie ($x=\text{Sr}$), se han aislado los óxidos de composición $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5+8}$ ¹⁷ y $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$ ¹⁸. Su estructura se puede describir como la unión tridimensional de pirámides de base cuadrada MnO_5 a través de sus vértices, de forma ligeramente distinta a la descrita para $\text{CaMnO}_{2.5}$ y $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$. La nueva celda es monoclinica, con grupo espacial $P2_1/c$, y parámetros de red $a=6.8524 \text{ \AA}$, $b=10.8131 \text{ \AA}$, $c=10.8068 \text{ \AA}$ y $\beta=113.247^\circ$.

En la **Figura II-3** se muestran estas dos estructuras, donde se observa la diferente distribución de las pirámides de base cuadrada en las fases $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ y $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$.

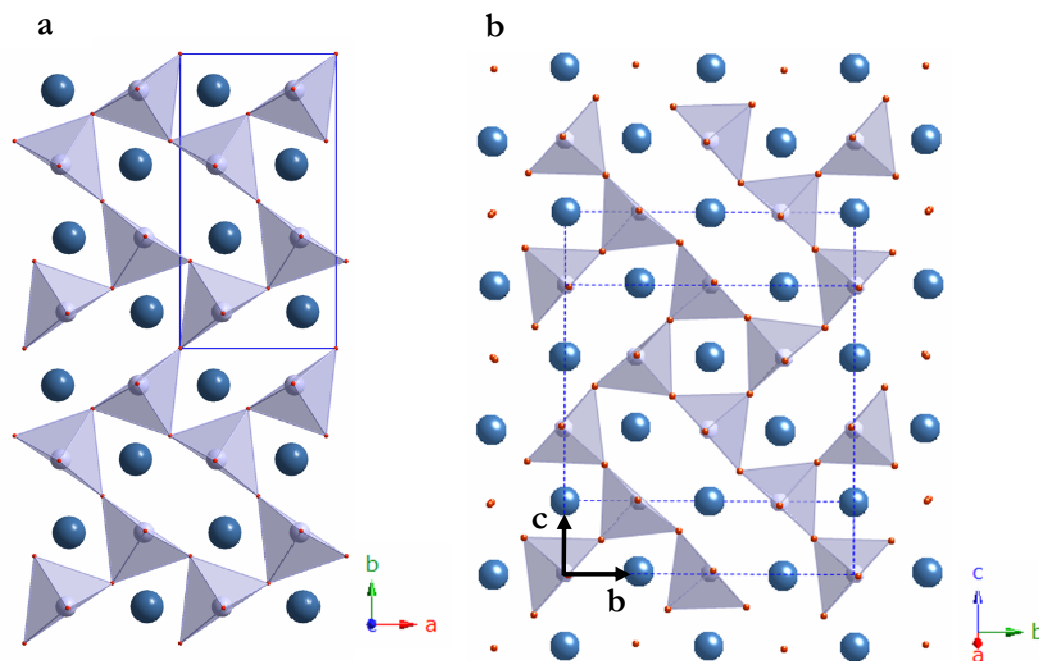


Figura II-3. Estructura cristalina de las fases a) $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ y b) $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$.

Las medidas de susceptibilidad en función de la temperatura realizadas en $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$, sugieren orden magnético a una temperatura por debajo de 293 K ¹¹. Sin embargo, en la fase $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$ los oxígenos compartidos por dos pirámides contiguas pertenecen, en un caso, a los planos basales de dos pirámides y, en otro, al plano basal de una pirámide y el ápice de otra. Debido a esto, existen dos tipos de enlaces con el oxígeno, lo que magnéticamente provoca la existencia de clusters ferromagnéticos de cuatro momentos Mn^{3+} que

interaccionan con el cluster vecino AFM, siendo la interacción FM más débil que la AFM (**Figura II-4**). La temperatura de Néel descrita para esta fase es 126K¹⁸.

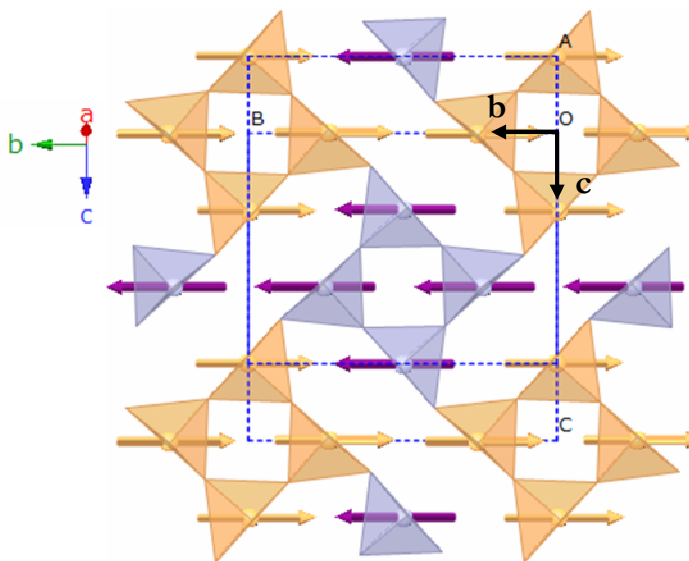


Figura II-4. Representación de la estructura magnética en una capa de la fase $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$.

K. Tezuka y col.¹⁹ han preparado diferentes composiciones intermedias de la serie $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$. Según el estudio realizado por DRX, el sistema presenta grupo espacial $I4_1/acd$ para $0 \leq x \leq 0.25$ e $I4/mmm$ para $0.5 \leq x \leq 2.0$. Estos autores resuelven las estructuras cristalina y magnética del sistema para las composiciones $x=0, 0.5, 1.0$ y 1.5 . Para Ca_2MnO_4 proponen una celda magnética equivalente a la cristalográfica (**Figura II-2b**). Para el resto de las composiciones, la celda magnética que describen es análoga a la anteriormente descrita para Sr_2MnO_4 , la (**Figura II-2a**) de forma que $a_{\text{magn}} = 2a_{\text{cryst}}$ y $c_{\text{magn}} = c_{\text{cryst}}$.

Hasta el momento no se han realizado estudios sistemáticos de la acomodación de las variaciones de composición de la subred aniónica en el sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ que permitan establecer los posibles estados de orden intermedios entre A_2MnO_4 y $\text{A}_2\text{MnO}_{3.5}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$) así como estudiar la influencia que ejercen las distintas relaciones $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ en las propiedades magnéticas del citado sistema. En este capítulo se describe la síntesis de nuevos materiales del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$; $0 \leq \delta \leq 0.5$) con control riguroso del contenido en oxígeno y la influencia que ejerce la deficiencia aniónica en el orden estructural y las propiedades magnéticas.

¹⁹ K. Tezuka, M. Inamura, Y. Hinatsu, Y. Shimojo, Y. Morii, *J. Solid State Chem.*, **145** (1999) 705.

II.2. BÚSQUEDA DE NUEVOS MATERIALES

Se han preparado series del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ en las que se ha variado, por un lado, la composición catiónica $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ ($0 \leq x \leq 2$ en intervalos de 0.25) y, por otro, el contenido aniónico de las mismas. De esta forma se han obtenido tres series:

- 1.- Serie (*o*), con composición en oxígeno próxima a la estequiométrica ($\delta \leq 0.03$).
- 2.- Serie (*i*), con composición aniónica intermedia ($0.28 \leq \delta \leq 0.20$).
- 3.- Serie de fases reducidas (*r*), con ($0.45 \leq \delta \leq 0.55$).

II.3. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

La preparación de materiales de composición $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$) se ha llevado a cabo por el método de precursores, como se describe en el apartado I.3.1. Para ello, cantidades estequiométricas de los carbonatos metálicos CaCO_3 , SrCO_3 y MnCO_3 se disuelven en ácido nítrico diluido (1 M) y se coprecipitan los carbonatos metálicos añadiendo un exceso de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. El precipitado obtenido se seca con un sistema de filtración a vacío, se descarbonata a 950°C al aire durante 24 h y, posteriormente, se realizan distintos tratamientos térmicos acumulativos al aire y/o en atmósfera de nitrógeno hasta la obtención de fases puras. En la **Tabla II-1** se recogen las composiciones catiónicas preparadas así como las temperaturas de síntesis y atmósferas de trabajo.

Este método de síntesis permite obtener fases puras a temperaturas más bajas y menores tiempos de reacción que los utilizados por el método cerámico. La síntesis en disolución, sumada a la atmósfera reductora empleada en los tratamientos térmicos, reduce considerablemente las temperaturas de síntesis, $T=1300\text{-}1700^\circ \text{C}$, descritas para estos materiales.^{10,19}

Tabla II-1. Tratamiento térmico realizado para las muestras sintetizadas en el sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$.

Fase	x	Atmósfera	T síntesis ($^\circ\text{C}$)
$\text{Ca}_2\text{MnO}_{4-\delta}$	0.0	Aire	1150
$\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{4-\delta}$	0.25	Aire	1200
$\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{4-\delta}$	0.5	N_2	1250
$\text{CaSrMnO}_{4-\delta}$	1.0	N_2	1220
$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{4-\delta}$	1.5	N_2	1220
$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{MnO}_{4-\delta}$	1.75	N_2	1200
$\text{Sr}_2\text{MnO}_{4-\delta}$	2.0	N_2	1220

II.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.4.1. ANÁLISIS QUÍMICO

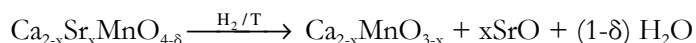
II.4.1.a. Espectroscopía de rayos X por dispersión de energías (XEDS)

Con el fin de determinar la relación catiónica, se lleva a cabo un análisis catiónico por espectroscopia de dispersión de energías de rayos X en una microsonda JXA 89000M acoplada a un microscopio de barrido JEOL JSM8600. Los resultados obtenidos muestran un buen acuerdo entre las composiciones nominales y las determinadas en los análisis.

II.4.1.b. Termogravimetría

La determinación del contenido en oxígeno se ha realizado por análisis termogravimétrico en una termobalanza Cahn D-200. Las muestras se han reducido en una atmósfera de 300 mbar H_2 /200 mbar He, calentando a $6^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, hasta una temperatura máxima de 625°C . La temperatura se mantiene el tiempo necesario hasta obtener un peso final estable.

Para la determinación del contenido en oxígeno es necesario conocer previamente la estequiometría de los óxidos que se obtienen como productos finales de reducción. Los diagramas de DRX de los residuos obtenidos son similares para todas las muestras y, por tanto, el proceso de reducción tiene lugar de acuerdo con la siguiente reacción:



En la **Figura II-5** se presenta, a modo de ejemplo, el diagrama de DRX del residuo obtenido en la reducción de la muestra de composición $\text{CaSrMnO}_{4-\delta}$ donde puede observarse la presencia de dos fases: una fase tipo SrO (indicado con (1) en el difractograma), y un conjunto de máximos de difracción que se pueden asignar a la disolución sólida tipo NaCl, $\text{Ca}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-x}$, ((2) en el difractograma).

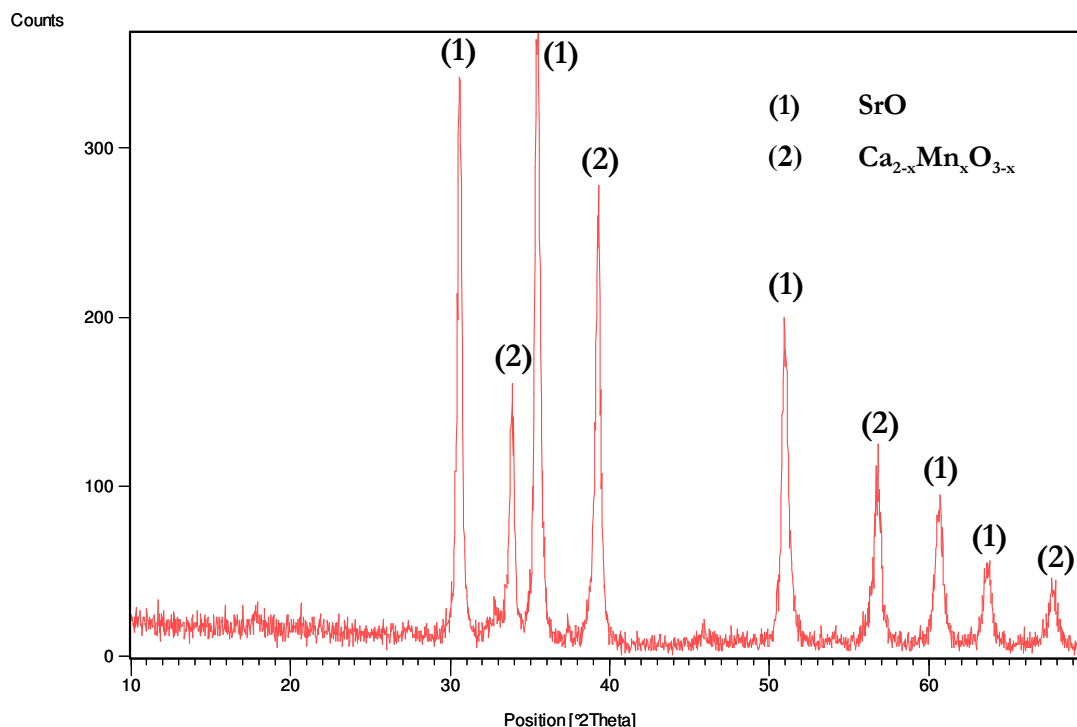


Figura II-5. Diagrama de DRX de los productos de reducción correspondiente a la composición $\text{CaSrMnO}_{3.72}$.

Un análisis más detallado de las fases presentes en los difractogramas correspondientes a los productos de reducción indica que tanto la fase tipo NaCl como la SrO pueden admitir variaciones de la composición catiónica dependiendo de la relación Ca/Sr de los materiales de partida. En este sentido, en la **Figura II-6a** se muestra la variación del parámetro de red a de la fase SrO, donde se observa que a medida que aumenta la proporción de Ca en los materiales de partida, el parámetro de red del SrO disminuye respecto al valor bibliográfico ($a=5.1600\text{\AA}$ ²⁰). Esta dependencia del parámetro a del SrO con la concentración de Ca^{2+} sugiere la formación de una disolución sólida de composición $\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{O}_{x+y}$ ²¹ ($0 \leq y \leq \sim 0.3$), siendo y la concentración de Ca^{2+} que sustituye parcialmente al Sr^{2+} en la disolución sólida. Por otro lado, el parámetro de red de la disolución sólida $\text{Ca}_{2-x}\text{MnO}_{3-x}$ (equivalente a $\text{Ca}_{\frac{2-x}{3-x}}\text{Mn}_{\frac{1}{3-x}}\text{O}$) (**Figura II-6b**), presenta valores menores de los correspondientes a la relación catiónica Ca/Mn de los materiales de partida (línea punteada de la **Figura II-6b**), lo que sugiere que esta disolución sólida presenta una relación Ca/Mn menor de la esperada. Estos datos ponen de manifiesto la formación de dos disoluciones

²⁰ B. Reardon, C. Hubbard, *TM-11948*, Oak Ridge Natl. Lab. Rep. ORNL (U.S.) (1982).

²¹ A. D. Robertson, P. V. P. S. S. Sastry, A. R. West. *J. Eur. Ceram. Soc.* **16** (1996) 637.

sólidas como productos finales de reducción, por un lado, una disolución sólida tipo $\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{O}_{x+y}$ y, por otro, otra tipo $\text{Ca}_{2-x-y}\text{MnO}_{3-x-y}$, siendo x la composición en Sr^{2+} de las muestras de partida.

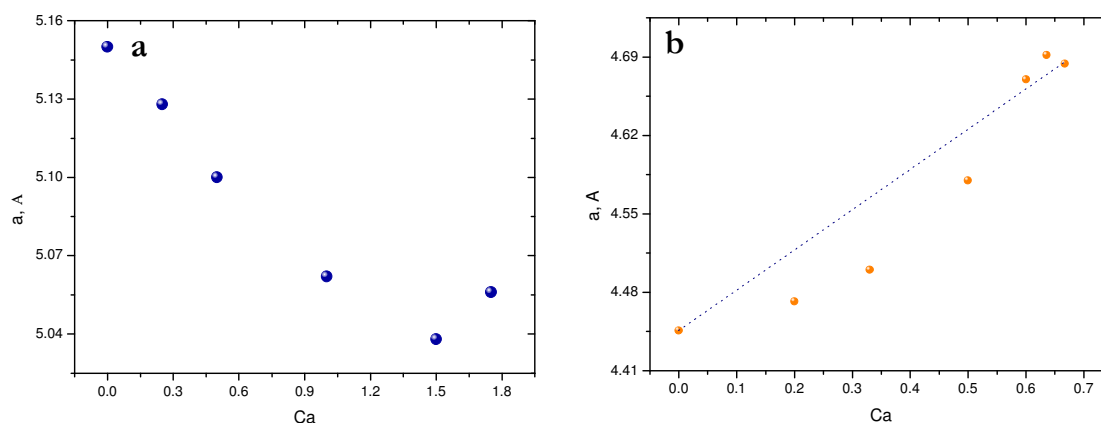


Figura II-6. Variación del parámetro de red en función de la concentración de Ca^{2+} de las fases obtenidas como productos en los procesos de reducción. a) Fase tipo SrO ; b) fase tipo $\text{Ca}_{\frac{2-x}{3-x}}\text{Mn}_{\frac{1}{3-x}}\text{O}$.

Independientemente de las variaciones de composición de las dos disoluciones sólidas obtenidas, en todos los casos el estado de oxidación del Mn es 2+, lo que permite determinar con facilidad el contenido en oxígeno de la fase de partida y, de forma indirecta, el estado de oxidación medio que presenta el manganeso en los productos de partida. Estos resultados se recogen en la **Tabla II-2**.

Tabla II-2. Composiciones obtenidas y estado de oxidación medio del Mn para las muestras $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$.

Composición	Cont. oxígeno	Mn ⁿ⁺
$\text{Ca}_2\text{MnO}_{4.00}$	4.00	4.00
$\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.98}$	3.98	3.96
$\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3.80}$	3.80	3.60
$\text{CaSrMnO}_{3.72}$	3.72	3.44
$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{3.72}$	3.72	3.44
$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{MnO}_{3.76}$	3.76	3.52
$\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.75}$	3.75	3.50

La variación en la composición aniónica observada en estas fases, **Tabla II-2**, viene afectada no solo por los tratamientos térmicos y la atmósfera de N_2 empleada sino también por la diferente basicidad de los cationes alcalinotérreos.

En la **Figura II-7** se muestran las curvas de variación de peso en función de la temperatura correspondientes a las diferentes composiciones estudiadas. En todos los casos el proceso de reducción comienza aproximadamente a 300°C , y alrededor de 400°C aparece una meseta dependiendo de la composición catiónica del material. Para las composiciones más ricas en Ca ($x=0, 0.25$), la reducción se produce de forma continua, sin observarse cambio de pendiente hasta finalizar el proceso de reducción. A medida que aumenta la concentración de Sr se observa, a $T \approx 350^\circ\text{C}$, la presencia de una meseta que indica la existencia de una fase estable correspondiente, en todos los casos, a una composición aniónica próxima a 3.5. El margen de temperatura en el que es estable esta meseta aumenta con el contenido en Sr. Estas mesetas serán objeto de estudio posterior, y se describen en el apartado de la serie de fases reducidas.

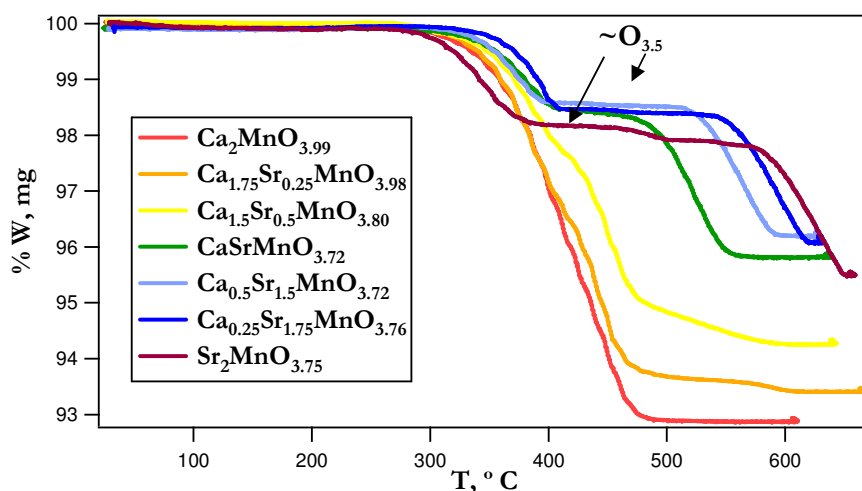


Figura II-7. Pérdida de peso en función de la temperatura de las muestras $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$.

A la vista de estos resultados y, dado que el aumento en el contenido en Sr va acompañado de una disminución drástica del contenido en oxígeno en estas condiciones de síntesis, hemos preparado, a partir de los materiales de partida relacionados en la **Tabla II-2**, las siguientes series de materiales:

- 1) Muestras oxidadas (serie *o*) con todo el Mn como 4+.
- 2) Muestras intermedias (serie *i*) con 50% de Mn^{3+} y Mn^{4+} .
- 3) Muestras reducidas (serie *r*) en las que todo el Mn se reduce a Mn^{3+} .

Serie oxidada (*o*)

Con objeto de estabilizar, para todas las muestras de diferente composición Ca/Sr, fases con un contenido en oxígeno próximo al estequiométrico, 4, se han realizado tratamientos térmicos a baja temperatura ($\sim 335^\circ \text{C}$) en 1 atmósfera de oxígeno en la balanza Cahn (muestras de composición $x \geq 0.5$), con una velocidad de calentamiento de 6°C/min. , hasta la obtención de un peso estable.

Estabilización de fases reducidas

Todas las reducciones se han realizado en la balanza Cahn, a partir de las fases relacionadas en la **Tabla II-2**, variando la temperatura de reducción para obtener las fases con estequiometría aniónica ~ 3.75 (*i*) o bien ~ 3.5 (*r*).

En el estudio termogravimétrico de las muestras de partida se observa que las muestras con $x \geq 0.5$ presentan una meseta próxima a 380°C en un margen de temperatura que depende de la composición en Sr. Esta meseta corresponde a fases estables de estequiometría aniónica 3.5. Sin embargo, en las muestras ricas en Ca ($x=0, 0.25$) no se observa meseta ni cambio de pendiente que pueda sugerir la presencia de fases estables de composición aniónica reducida, por lo que aislar fases para una composición en oxígeno determinada resulta más complicado.

La atmósfera de trabajo en todos los casos es 100 mbar H_2 /400 mbar He. Las temperaturas de síntesis varían entre $265\text{-}350^\circ \text{C}$ para aislar las fases de composición aniónica próxima a 3.75 de la serie *i* ($x=0$ y 0.25) y $T=300\text{-}490^\circ \text{C}$ para obtener las fases de composición aniónica reducida ~ 3.5 (serie *r*). Para aislar estas fases, la síntesis se realizó de la siguiente forma: Se empieza a reducir en la termobalanza con una velocidad de calentamiento de 6°C/min. en atmósfera de 100 mbar H_2 /400 mbar He. Cuando aparece la meseta se mantiene constante la temperatura y se deja que estabilice la temperatura y el peso, para asegurar la homogeneidad en el contenido en oxígeno de las muestras.

En la **Tabla II-3** se recogen las composiciones de las muestras obtenidas mediante los diversos procesos de síntesis, así como el estado de oxidación medio del Mn presente en los materiales.

Tabla II-3. Composición de las muestras oxidadas (o), intermedias (i) y reducidas (r) del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$.

x	oxidadas (o)	Mn ⁿ⁺	intermedias (i)	Mn ⁿ⁺
0	$\text{Ca}_2\text{Mn}^{4+}\text{O}_{4.00}$	4.00	$\text{Ca}_2\text{Mn}^{4+}_{0.46}\text{Mn}^{3+}_{0.54}\text{O}_{3.73}$	3.46
0.25	$\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}^{4+}_{0.96}\text{Mn}^{3+}_{0.04}\text{O}_{3.98}$	3.96	$\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}^{4+}_{0.52}\text{Mn}^{3+}_{0.48}\text{O}_{3.76}$	3.52
0.5	$\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}^{4+}_{0.98}\text{Mn}^{3+}_{0.02}\text{O}_{3.99}$	3.98	$\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}^{4+}_{0.6}\text{Mn}^{3+}_{0.4}\text{O}_{3.80}$	3.60
1.0	$\text{CaSrMn}^{4+}_{0.94}\text{Mn}^{3+}_{0.06}\text{O}_{3.97}$	3.94	$\text{CaSrMn}^{4+}_{0.44}\text{Mn}^{3+}_{0.56}\text{O}_{3.72}$	3.44
1.5	$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}^{4+}_{0.96}\text{Mn}^{3+}_{0.04}\text{O}_{3.98}$	3.96	$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}^{4+}_{0.44}\text{Mn}^{3+}_{0.56}\text{O}_{3.72}$	3.44
1.75	$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{Mn}^{4+}_{0.96}\text{Mn}^{3+}_{0.04}\text{O}_{3.98}$	3.96	$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{Mn}^{4+}_{0.52}\text{Mn}^{3+}_{0.48}\text{O}_{3.76}$	3.52
2.0	$\text{Sr}_2\text{Mn}^{4+}\text{O}_{4.00}$	4.00	$\text{Sr}_2\text{Mn}^{4+}_{0.5}\text{Mn}^{3+}_{0.5}\text{O}_{3.75}$	3.50

reducidas (r)	Mn ⁿ⁺
$\text{Ca}_2\text{Mn}^{3+}_{0.96}\text{Mn}^{2+}_{0.04}\text{O}_{\sim 3.48}$	2.96
$\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}^{3+}_{0.98}\text{Mn}^{2+}_{0.02}\text{O}_{\sim 3.49}$	2.98
$\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}^{4+}_{0.06}\text{Mn}^{3+}_{0.94}\text{O}_{3.53}$	3.06
$\text{CaSrMn}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.08}\text{O}_{3.46}$	2.92
$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}^{3+}_{0.9}\text{Mn}^{2+}_{0.1}\text{O}_{3.45}$	2.90
$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{Mn}^{3+}\text{O}_{3.50}$	3.00
$\text{Sr}_2\text{Mn}^{4+}_{0.1}\text{Mn}^{3+}_{0.9}\text{O}_{3.55}$	3.10

II.4.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

II.4.2.a. Estudio por difracción de Rayos X (DRX)

II.4.2.a.1. Serie oxidada (o)

Los diagramas de DRX de las muestras de composición en oxígeno próxima a la estequiométrica, para el sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ se representan en la **Figura II-8**.

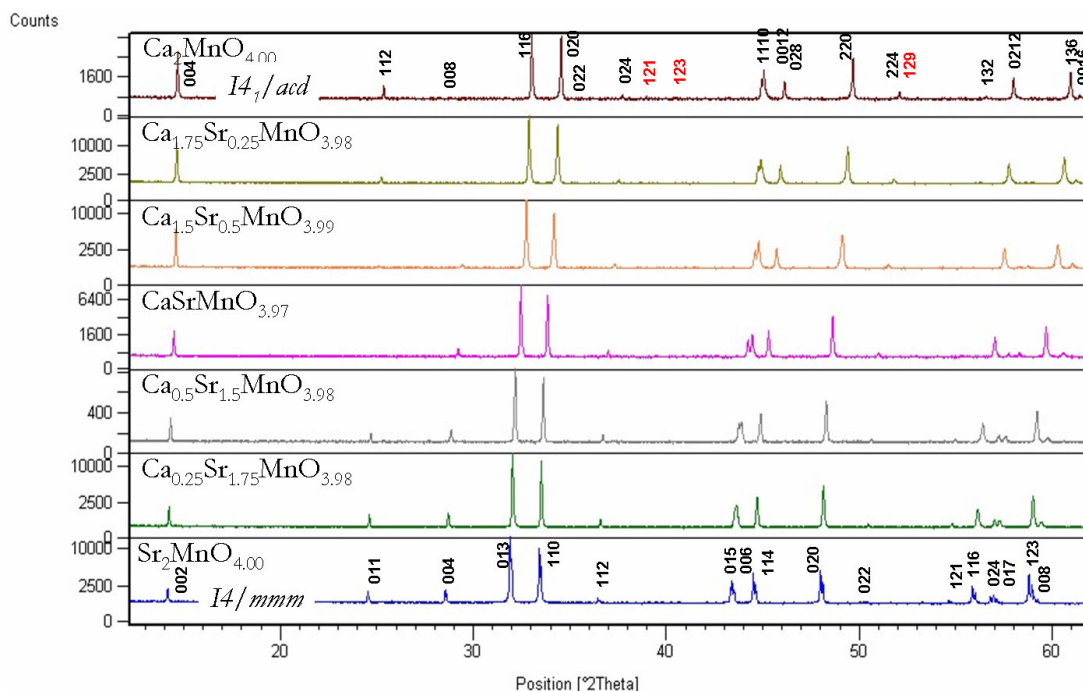


Figura II-8. a) Diagramas de DRX obtenidos para las muestras oxidadas (serie 'o') pertenecientes al sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$.

La muestra de composición $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4.00}$, de acuerdo con lo descrito en la bibliografía¹¹, presenta una simetría tetragonal y grupo espacial $I4_1/acd$ con parámetros de red $a=5.188 \text{ \AA}$, $c=24.127 \text{ \AA}$.

A medida que aumenta la concentración de Sr^{2+} , $x=0.25$, desaparecen los máximos de difracción, de muy baja intensidad, que corresponden a las reflexiones (hkl) con l impar en la fase $I4_1/acd$ (Figura II-9), dando lugar a un aumento de la simetría y estabilizándose la fase tetragonal $I4/mmm$. Todos los materiales con $0.25 \leq x \leq 2$ son isoestructurales y todas las reflexiones observadas se asignan a una celda tetragonal de parámetros $a \approx a_t \text{ \AA}$ y $c \approx c_t$ (Tabla II-4).

En este sentido, cabe señalar que algunos autores¹⁹ han establecido que el límite de estabilidad de la fase $I4/mmm$ es $x \geq 0.5$. Esta discrepancia puede ser debida a la diferencia en el contenido en oxígeno de los materiales preparados por estos autores, como quiera que en su caso no se ha realizado el recocido posterior en oxígeno.

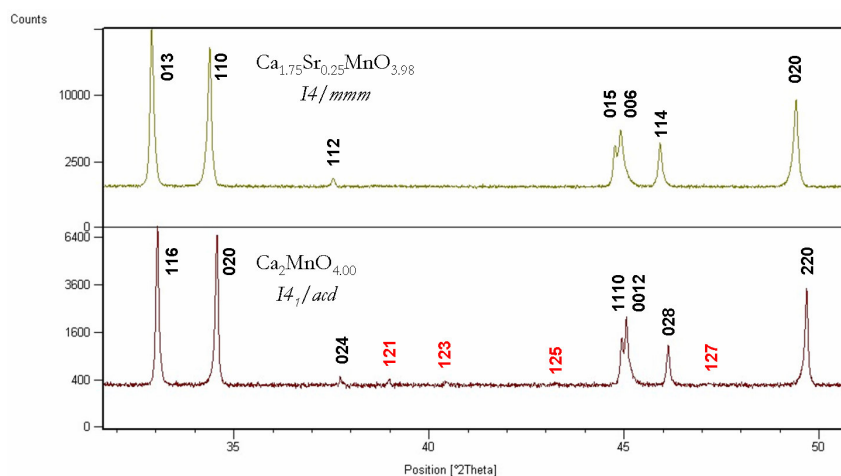


Figura II-9. Zona ampliada del diagrama de DRX para las composiciones $x=0.25$ y 0 , indexadas según los grupos espaciales $I4/mmm$ e $I4_1/acd$, respectivamente.

El refinamiento de los diagramas de DRX de los materiales preparados se ha llevado a cabo utilizando como modelo de partida estos dos tipos estructurales:

- $I4_1/acd$: Ca $(0, \frac{1}{4}, z)$, Mn $(0, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, O1 $(0, \frac{1}{4}, z)$, O2 $(x, x+\frac{1}{4}, \frac{1}{8})$.
- $I4/mmm$: (Ca,Sr) $(0.0, 0.0, z)$, Mn $(0.0, 0.0, 0.0)$, O1 $(0.0, 0.5, 0.0)$, O2 $(0.0, 0.0, z)$.

En la **Figura II-10** se representa, a modo de ejemplo, el perfil de difracción observado, calculado y la diferencia entre ambos para las muestras de composición $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4.0}$ y $\text{CaSrMnO}_{3.97}$. Los parámetros estructurales de las fases oxidadas $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ se recogen en la **Tabla II-4** y algunas de las distancias interatómicas seleccionadas en la **Tabla II-5**.

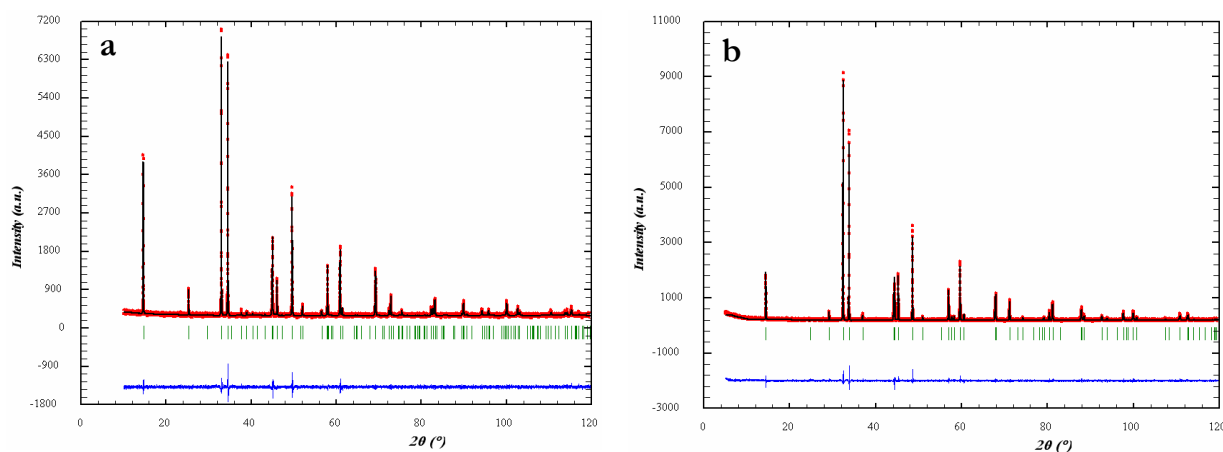


Figura II-10. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de DRX de los óxidos a) $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4.0}$ y b) $\text{CaSrMnO}_{3.97}$. Diagrama experimental (puntos), calculado (línea) y diferencia (debajo).

Tabla II-4. Parámetros estructurales correspondientes a los materiales oxidados (o) del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.03$).

x	G.E. (DRX)	a, Å	c, Å	V, Å ³
$\text{Ca}_2\text{MnO}_{4.00}$	$I4_1/acd$	5.188(1)	24.127(1)	649.639(4)
$\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.98}$	$I4/mmm$	3.688(1)	12.100(3)	164.583(1)
$\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3.99}$	$I4/mmm$	3.707(2)	12.13(1)	166.575(2)
$\text{CaSrMnO}_{3.97}$	$I4/mmm$	3.743(1)	12.218(7)	171.184(1)
$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{3.98}$	$I4/mmm$	3.767(1)	12.37(7)	175.632(1)
$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{MnO}_{3.98}$	$I4/mmm$	3.777(1)	12.432(5)	177.393(1)
$\text{Sr}_2\text{MnO}_{4.00}$	$I4/mmm$	3.789(4)	12.500(2)	179.484(1)

x	Posiciones atómicas	B _{iso} (Å ²)	R _B	R _{exp}	R _{wp}	χ ²
0.0	Ca: z=0.55101(4) O1: z=0.4543(1) O2: x=0.2119(7)	Ca: 0.26(4) Mn: 0.01(4) O1: 0.13(7) O2: 0.6(1)	3.96	5.50	5.55	1.02
0.25	Sr/Ca: z=0.35284(5) O2: z=0.1588(2)	Sr/Ca: 0.12(2) Mn: 0.06(3) O1: 2.05(7) O2: 0.34(5)	2.98	3.07	4.19	1.86
0.5	Sr/Ca: z=0.35284(1) O2: z=0.1599(3)	Sr/Ca: 0.350(0) Mn: 0.199(1) O1: 0.800(1) O2: 0.799(1)	3.29	4.07	4.71	1.34
1.0	Sr/Ca: z=0.35482(6) O2: z=0.1573(3)	Sr/Ca: 0.17(2) Mn: 0.11(3) O1: 0.50(3) O2: 1.09(8)	2.26	6.54	6.59	1.02
1.5	Sr/Ca: z=0.35544(1) O2: z=0.1586(3)	Sr/Ca: 0.10(1) Mn: 0.08(3) O1: 0.42(6) O2: 0.66(6)	5.76	6.19	7.17	1.34
1.75	Sr/Ca: z=0.35532(4) O2: z=0.1570(2)	Sr/Ca: 0.35(2) Mn: 0.21(3) O1: 0.27(8) O2: 0.39(7)	2.54	6.09	6.89	1.28
2.0	Sr: z=0.35554(9) O2: z=0.1557(5)	Sr/Ca: 0.31(4) Mn: 0.35(7) O1: 0.2(1) O2: 0.2(1)	5.57	3.97	3.97	1.0

Tabla II-5. Distancias interatómicas ($<3 \text{ \AA}$) correspondientes a la serie (o) del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.03$).

x	dMnOec, \AA [4x]	dMnOap, \AA [2x]	dCaOec, \AA [4x]	dCaOap, \AA [1x]	dCaOap', \AA [4x]
0	1.8554 MnOecMn: 162.7(1) ^o	1.9128	2.7666(28) [2x] 2.3675(25) [2x]	2.3339(34)	2.5972(2)
0.25	1.844	1.9219	2.5634	2.3475	2.6117
0.5	1.8536	1.9399	2.57	2.3466	2.6263
1	1.8707	1.9667	2.5817	2.3593	2.6522
1.5	1.8839	1.9621	2.5976	2.4356	2.6698
1.75	1.8887	1.9519	2.6082	2.4656	2.6754
2	1.8946	1.946	2.6173	2.4985	2.683

La variación de los parámetros de red en función del contenido en Sr se representa en la **Figura II-11a**. Para facilitar la comparación de los parámetros, en la muestra con $x=0$ se representa $a/\sqrt{2}$ y $c/2$. Como se puede observar en la figura, a aumenta de manera prácticamente lineal al aumentar el contenido en Sr^{2+} . La sustitución parcial del $\text{Ca}^{2+}(\text{IX})=1.18 \text{ \AA}$ por $\text{Sr}^{2+}(\text{IX})=1.30 \text{ \AA}$ ²² va acompañada de un aumento del parámetro c más acusado que el aumento del parámetro a . Como se observa en la figura, c aumenta linealmente hasta $x=1$, produciéndose, a partir de este valor, un aumento más pronunciado al aumentar el contenido en Sr^{2+} . La **Figura II-11b** muestra el aumento lineal del volumen de la celda con la composición en Sr.

²² R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**, (1976), 751.

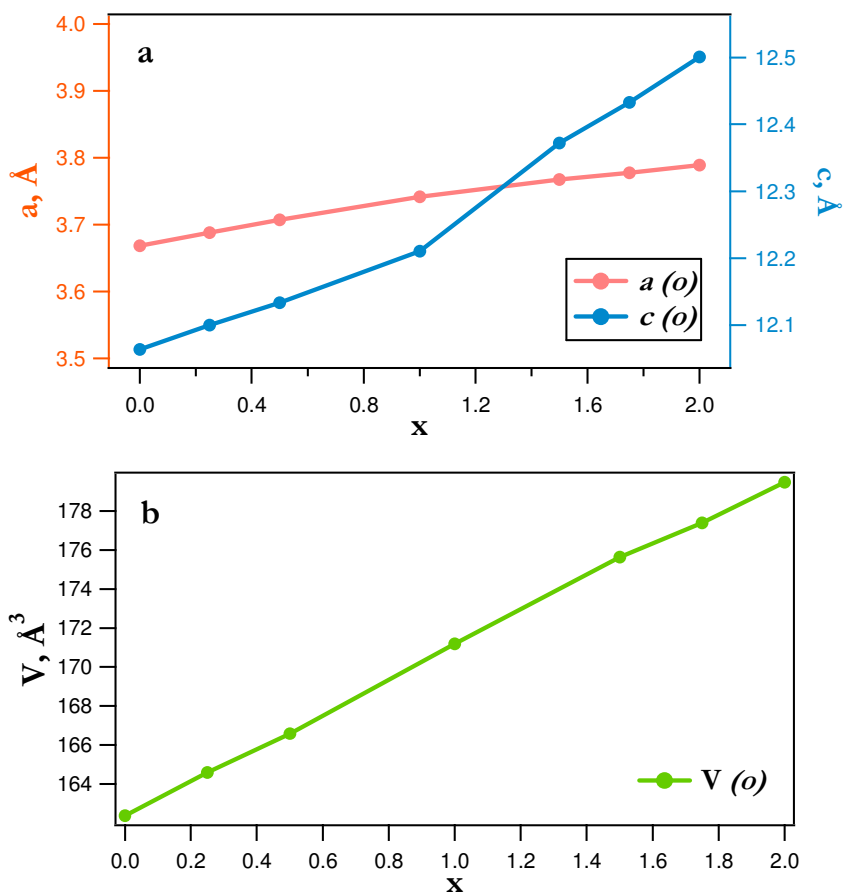


Figura II-11. Variación de parámetros a y c (a) y volumen de la celda (b) con la composición x de las muestras oxidadas (o) del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.03$).

II.4.2.a.2. Serie intermedia (i)

El estudio por DRX de las muestras de composición aniónica intermedia (serie i) del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0.20 \leq \delta \leq 0.28$) pone de manifiesto que todos los materiales son isoestructurales y que presentan simetría tetragonal y grupo espacial $I4/mmm$.

Es de destacar que, a pesar de la alta concentración de vacantes oxígeno que hemos incorporado en estos materiales, no se detectan máximos de superestructura que pudieran indicar la existencia de orden a larga distancia de las vacantes aniónicas.

El refinamiento de los datos de DRX de estos materiales se ha llevado a cabo tomando como modelo de partida las coordenadas que corresponden al grupo espacial $I4/mmm$.

La **Figura II-12** muestra, a modo de ejemplo, el resultado gráfico del ajuste de los datos experimentales de DRX, así como la diferencia entre el observado y el calculado, para

las muestras de composición $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.73}$ y $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.75}$. Los parámetros estructurales de todas las fases refinadas se recogen en la **Tabla II-6**, mientras la **Tabla II-7** muestra algunas de las distancias interatómicas más características.

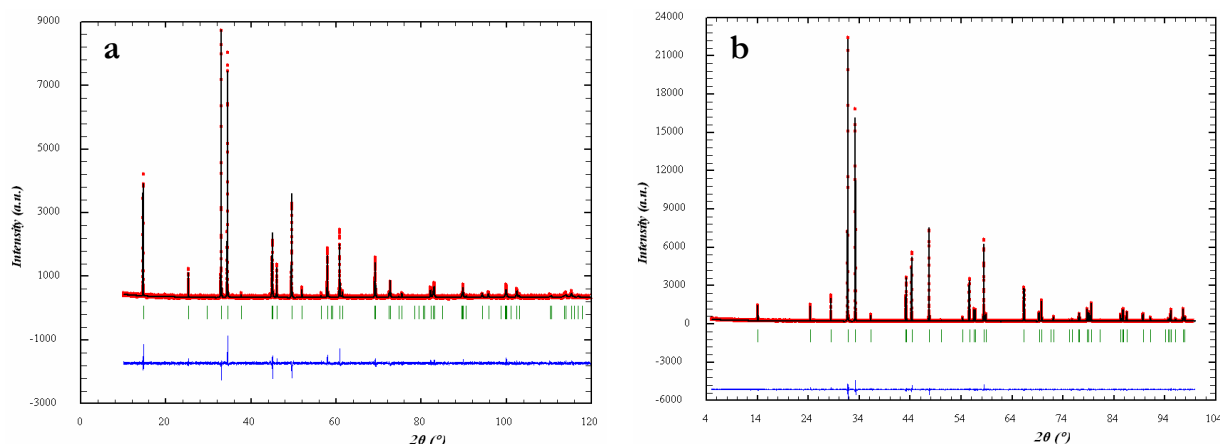


Figura II-12. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de DRX de los óxidos a) $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.73}$ y b) $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.75}$.

La composición aniónica en estos materiales varía entre 3.8-3.72, dependiendo del contenido en Sr de las muestras preparadas. Los estudios por neutrones realizados en este sistema¹¹ ponen de manifiesto que estas vacantes se crean, preferentemente, en las posiciones O1 ($\text{O}_{\text{ecuatorial}}$) de los planos MnO_2 de la estructura K_2NiF_4 . Nuestros materiales de la serie (*x*) presentan todos simetría $I4/mmm$ y con este grupo espacial solo es posible considerar que los átomos de oxígeno (O1) y las vacantes aniónicas se encuentran distribuidas al azar dando lugar a capas de composición $\text{MnO}_{1.8}$ - $\text{MnO}_{1.73}$. Aunque la DRX no es la técnica más adecuada para obtener unos buenos valores de factores de ocupación de átomos ligeros como el oxígeno, sin embargo, los hemos incluido en el refinamiento, con el fin de estimar la composición aniónica y comparar estos datos con los obtenidos por análisis termogravimétrico. Las composiciones en oxígeno de estos materiales determinadas por termogravimetría ($4-\delta_{\text{exp}}$) y las estimadas a partir del refinamiento ($4-\delta_{\text{ref}}$), se incluyen en la **Tabla II-6**. Como se puede observar, estos datos están en bastante buen acuerdo, obteniéndose un 2% como máximo de diferencia para $x=2$.

Tabla II-6. Parámetros estructurales correspondientes a los materiales de composición intermedia (δ) del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0.20 \leq \delta \leq 0.28$).

x	G.E. (DRX)	a, Å	c, Å	V, Å
$\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.73}$	$I4/mmm$	3.6745(1)	12.057(3)	162.798(1)
$\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.76}$	$I4/mmm$	3.6950(3)	12.085(1)	165.011(3)
$\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3.80}$	$I4/mmm$	3.7118(1)	12.135(4)	167.187(1)
$\text{CaSrMnO}_{3.72}$	$I4/mmm$	3.7435(1)	12.279(6)	172.090(1)
$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{3.72}$	$I4/mmm$	3.7753(1)	12.417(4)	176.980(1)
$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{MnO}_{3.76}$	$I4/mmm$	3.7877(1)	12.467(5)	178.864(1)
$\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.75}$	$I4/mmm$	3.8081(1)	12.542(2)	181.885(1)

x	Posiciones at.	4- δ_{exp}	4- δ_{ref}	B_{iso} (Å ²)	R_B	R_{exp}	R_{wp}	χ^2
0.0	A: z=0.35182(9) O2: z=0.1610(3)	3.73	3.78	B_{over} : 0.05(2)	6.21	5.15	5.71	1.26
0.25	A: z=0.35160(1) O2: z=0.1687(4)	3.76	3.80	Sr/Ca: 0.96(4) Mn: 1.40(6) O1: 1.1(2) O2: 1.52(9)	5.40	4.07	5.08	1.92
0.5	A: z=0.35346(4) O2: z=0.1600(2)	3.80	3.81	Sr/Ca: 0.44(2) Mn: 0.29(2) O1: 1.77(8) O2: 0.85(4)	2.32	3.02	3.16	1.10
1.0	A: z=0.35385(6) O2: z=0.1588(3)	3.72	3.74	Sr/Ca: 0.65(2) Mn: 0.48(4) O1: 1.5(1) O2: 0.99(8)	3.30	4.19	4.69	1.25
1.5	A: z=0.35434(4) O2: z=0.1585(2)	3.72	3.73	Sr/Ca: 0.24(1) Mn: 0.22(2) O1: 1.14(1) O2: 0.81(6)	5.94	4.53	5.52	1.49
1.75	A: z=0.35463(5) O2: z=0.1568(3)	3.76	3.78	Sr/Ca: 0.19(2) Mn: 0.01(3) O1: 0.9(1) O2: 0.66(8)	2.61	4.48	6.75	2.27
2.0	A: z=0.35456(5) O2: z=0.1548(3)	3.75	3.82	Sr/Ca: 0.26(2) Mn: 0.08(3) O1: 1.2(1) O2: 0.39(8)	2.07	5.94	6.15	1.07

Tabla II-7. Distancias interatómicas ($< 3 \text{ \AA}$) correspondientes a la serie (j) del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0.20 \leq \delta \leq 0.28$).

dMnOec, \AA [4x]	dMnOap, \AA [2x]	dCaOec, \AA [4x]	dCaOap, \AA [1x]	dCaOap', \AA [4x]
1.8373	1.9410(35)	2.5627(8)	2.3010(37)	2.6029(2)
1.8475	1.9642(49)	2.5765(9)	2.3208(51)	2.6251(5)
1.8559	1.942(22)	2.5703(4)	2.3471(22)	2.6298(1)
1.8718	1.9502(37)	2.5931(5)	2.3949(38)	2.6517(2)
1.8877	1.9682(27)	2.6143(4)	2.4317(28)	2.6743(2)
1.8939	1.9543(35)	2.6213(4)	2.4668(36)	2.6821(2)
1.9041	1.9411(37)	2.6368(4)	2.5058(38)	2.6953(2)

En la **Figura II-13** se muestra la variación de los parámetros a y c en función de la composición en Sr^{2+} en este sistema, donde se observa un aumento prácticamente lineal de a con el contenido en Sr en las muestras. Nuevamente, el parámetro c experimenta un aumento más acusado que a , al aumentar la concentración en Sr. La sustitución parcial de Ca^{2+} por Sr^{2+} va acompañada de un aumento lineal del volumen de la celda.

La presencia de vacantes oxígeno en el sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ es generada por la reducción de Mn^{4+} a Mn^{3+} . En los materiales de composición intermedia, con contenidos en oxígeno próximos a 3.75, obtendríamos alrededor de un 50% de Mn^{3+} en la estructura (**Tabla II-3**). En la **Figura II-14** se muestra la variación de los parámetros de red, a y c , para las muestras de composición oxidada (serie o) y de composición intermedia (serie j). Como se observa en la figura, la presencia de Mn^{3+} , con un radio iónico de 0.58 \AA ($\text{Mn}^{3+}(\text{V})$) ligeramente superior al del Mn^{4+} ($\text{Mn}^{4+}(\text{VI})=0.54 \text{ \AA}$) en la serie intermedia, se refleja en el aumento de los parámetros, a y c , en esta serie respecto a la serie oxidada.

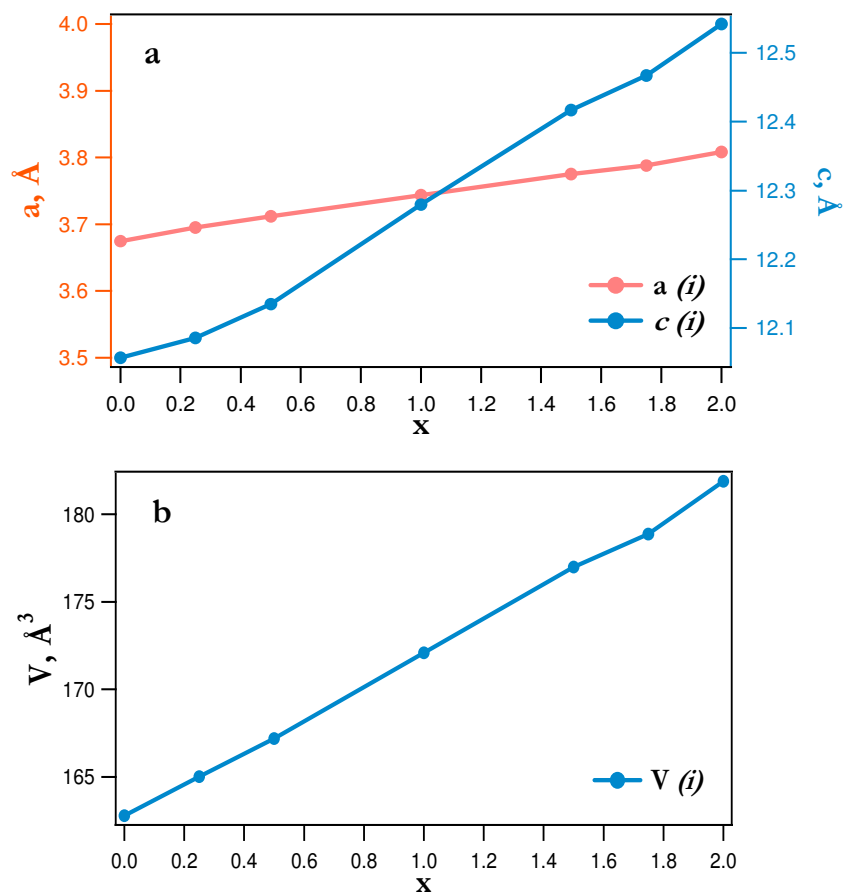


Figura II-13. Variación de los parámetros de red a y c (a) y del volumen de la celda (b) con la composición en Sr en la serie (i) del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0.20 \leq \delta \leq 0.28$).

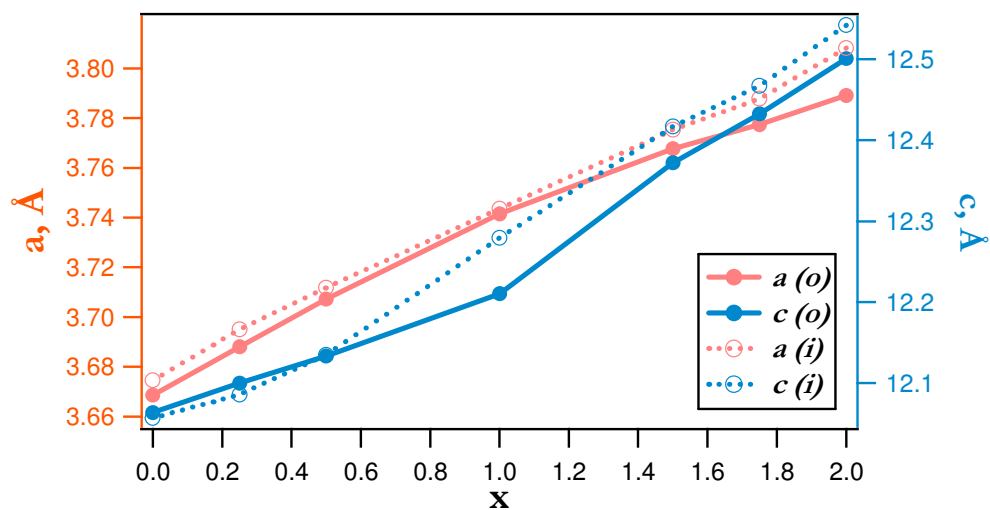


Figura II-14. Variación de los parámetros de red, a y c , con x en las series (o) e (i) del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$.

II.4.2.a.3. Serie reducida (r)

En la **Figura II-15** se muestran los diagramas de difracción de rayos X de la serie reducida (r) del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$; $0.45 \leq \delta \leq 0.55$).

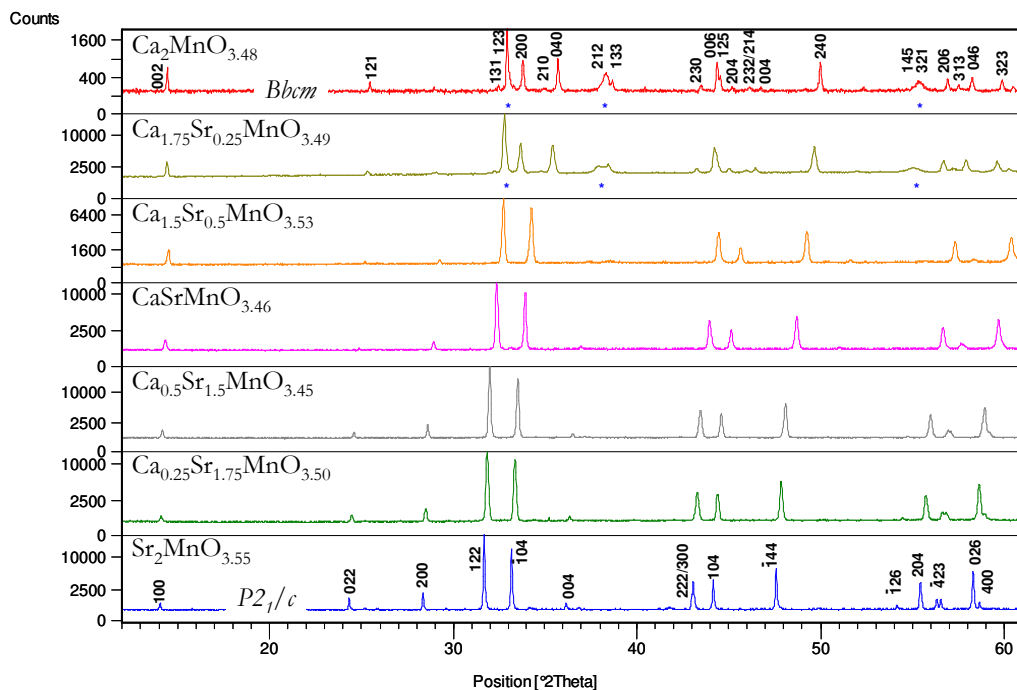


Figura II-15. Diagramas de difracción de rayos X para las muestras $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0.45 \leq \delta \leq 0.55$). Se marcan con (*) los máximos en los que contribuye una segunda fase de impureza.

En las muestras de composición $x=0$ y 0.25 , todas las reflexiones observadas pueden asignarse a una celda ortorrómbica de grupo espacial *Bbcm* y parámetros $a' = \sqrt{2} a$, $b' = 2\sqrt{2} a$ y $c' = c$ (siendo a , c parámetros K_2NiF_4 con simetría $I4/mmm$). Esta fase ha sido descrita para el material de composición $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ ^{11,16}.

Sin embargo, la existencia de tres máximos de difracción, muy próximos a los principales, de muy baja intensidad ($I/I_0 \approx 5.6$) (marcados con * en la **Figura II-15**), y a unos espaciados interplanares de 2.70, 2.34 y 1.66 Å, parecen indicar la presencia de una segunda fase. Esta fase impureza corresponde a un óxido de composición reducida Ca_2MnO_3 $\langle \text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_{0.33}\text{O} \rangle$ con estructura tipo NaCl. Como se ha descrito en el capítulo II.4.1.b, la síntesis de estas muestras se ha llevado a cabo en una termobalanza por reducción controlada, a baja temperatura, de los materiales de composición aniónica próxima a 4 (serie o), $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4.00}$ y $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.98}$. La ausencia de mesetas en los termogramas indica que no hay fases de composición en oxígeno próximas a 3.5 que sean estables en un intervalo de

temperatura, en estas condiciones de síntesis. En este sentido, el intento de estabilizar fases de composición aniónica reducida, $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ y $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.5}$ es más complicado, obteniéndose en nuestro caso pequeñas impurezas de fases más reducidas de composición Ca_2MnO_3 ($\text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_{0.33}\text{O}$) tipo NaCl.

Con objeto de estimar el porcentaje de fases impureza, se ha incluido esta segunda fase en el refinamiento de los datos de DRX de las muestras de composición $x=0$ y $x=0.25$, obteniéndose, en ambos casos, un 0.3% de fase impureza presente.

El refinamiento de los datos de DRX se ha llevado a cabo tomando como modelo estructural el propuesto por Poeppelmeier y col.¹¹ para el material de composición $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$: Ca(16g): $x \sim 3/4$, $y \sim 1/8$, $z \sim 1/6$; Mn(8f): $x \sim 1/4$, $y \sim 1/8$, $z=0$; O1(16g): $x \sim 1/4$, $y \sim 1/8$, $z \sim 1/6$; O2(8f): $x \sim 0$, $y \sim 1/4$, $z=0$; O3(4a): $x=0$, $y=0$, $z=0$.

Para la fase tipo NaCl se utiliza como modelo de partida las coordenadas ideales de este tipo estructural: Ca/Mn: 4a(0,0,0) ; O: 4b($1/2$, $1/2$, $1/2$)

En la **Figura II-16** se muestra, a modo de ejemplo, el resultado gráfico del ajuste del diagrama experimental de DRX, así como la diferencia entre el observado y el calculado para la muestra de composición $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.48}$. Los parámetros estructurales de las fases refinadas se recogen en la **Tabla II-8**, y las distancias interatómicas más características en la **Tabla II-9**.

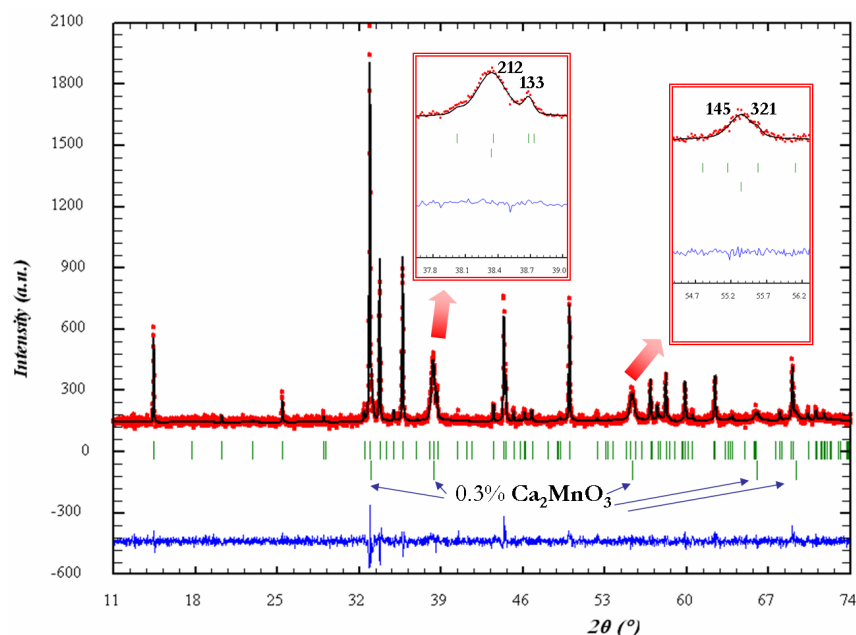


Figura II-16. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de DRX de la muestra de composición $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.48}$. Inset: ampliación de dos zonas donde se observa la presencia de máximos de difracción correspondientes a una segunda fase de composición Ca_2MnO_3 (marcado con flechas).

Tabla II-8. Parámetros estructurales correspondientes a los materiales de composición $Ca_2MnO_{3.48}$ ($x=0$) y $Ca_{1.75}Sr_{0.25}MnO_{3.49}$ ($x=0.25$). F1: $Ca_2MnO_{3.5}$; F2: Ca_2MnO_3 .

	$Ca_2MnO_{3.48}$	$Ca_{1.75}Sr_{0.25}MnO_{3.49}$
G.E.	<i>Bbcm</i>	<i>Bbcm</i>
a (Å)	5.3039(8)	5.32713(9)
b (Å)	10.0426(1)	10.1303(2)
c (Å)	12.2372(2)	12.2822(2)
V(Å³)	651.81(2)	662.81(2)
R_B	F1 7.65; F2 4.74	F1 3.46, F2 2.35
R_{wp}	F1 7.36; F2 7.38	F1 3.56; F2 3.58
R_{exp}	F1 7.66; F2 7.62	F1 2.40; F2 2.38
χ^2	0.886	2.15

Tabla II-9. Distancias interatómicas (<3 Å) y ángulos de enlace, correspondientes a las muestras $Ca_2MnO_{3.48}$ y $Ca_{1.75}Sr_{0.25}MnO_{3.49}$.

x	d(Mn-O), Å	d(Ca-O), Å	ángulos (°)
$Ca_2MnO_{3.48}$	Mn-O1 [2x]: 2.031(9)	Ca-O1: 2.743(4)	O1-Mn-O1: 176.0(8)
	Mn-O2: 2.03(2)	2.571(4)	O2-Mn-O3: 165(1)
	Mn-O2': 1.79(2)	2.622(1)	Mn-O2-Mn: 148(1)
	Mn-O3: 1.87(1)	2.226(1)	
		2.43(3)	
		Ca-O2: 2.95(2)	
		2.35(1)	
		Ca-O3: 2.50(7)	
$Ca_{1.75}Sr_{0.25}MnO_{3.49}$	Mn-O1 [2x]: 2.095(8)	Ca-O1: 2.72(1)	O1-Mn-O1: 177.2(7)
	Mn-O2: 1.972(8)	2.62(1)	O2-Mn-O3: 171(1)
	Mn-O2': 1.832(7)	2.60(2)	Mn-O2-Mn: 156(1)
	Mn-O3: 1.878(9)	2.16(8)	
		2.50(2)	
		Ca-O2: 2.86(1)	
		2.42(1)	
		Ca-O3: 2.55(5)	

El estudio de DRX de las muestras con mayor concentración de Sr, $0.5 \leq x \leq 2$, pone de manifiesto la existencia de materiales monofásicos. Todas las reflexiones observadas se pueden asignar a una celda de simetría tetragonal, $a_{\text{K2NiF4}} \times c_{\text{K2NiF4}}$ y grupo espacial $I4/mmm$, sugiriendo que las vacantes oxígeno se encuentran desordenadas en las capas MnO_2 de este tipo estructural.

Estudios realizados por difracción de neutrones y de electrones en la muestra de composición $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5+8}$ por Gillie y col¹⁷ ponen de manifiesto la existencia de orden de las vacantes oxígeno que da lugar a una pequeña distorsión monoclinica de la subcelda base. Como resultado, por DRX se observan unos máximos de difracción extra, respecto a la celda base, de muy baja intensidad y gran anchura, difícilmente ajustables (**Figura II-17b**). El ajuste de perfil de los datos de DRX para la muestra de composición $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.55}$ conduce a una celda unidad de simetría monoclinica (grupo espacial $P2_1/c$) y parámetros $a=6.849(2)$, $b=10.806(9)$, $c=10.805(1)$ Å y $\beta=113.27(3)^\circ$, en buen acuerdo con los descritos en bibliografía¹⁷.

En la **Figura II-17** se muestra el resultado gráfico del ajuste de perfil del diagrama de DRX para la muestra de composición $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.55}$. En la zona ampliada (**Figura II-17b y c**) se pueden observar las reflexiones extra de baja intensidad que no se pueden indexar en base al G.E. $I4/mmm$.

Partiendo de la composición $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.55}$, la sustitución parcial de Sr^{2+} por Ca^{2+} en las muestras de composición $0.5 \leq x \leq 2$ da lugar a materiales isoestructurales. Además de los máximos correspondientes a la fase tetragonal $I4/mmm$, aparecen otros de muy baja intensidad que pueden deberse a la distorsión monoclinica de la subcelda. La intensidad de estos máximos extra de difracción (**Figura II-18**) disminuye a medida que aumenta la concentración de Ca^{2+} , obteniéndose una fase prácticamente tetragonal para el material de composición $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3.53}$.

Con objeto de estudiar la acomodación de las variaciones de composición aniónica se realizó un estudio por difracción de electrones y microscopía electrónica, que se describirá en el apartado **II.4.2.b**.

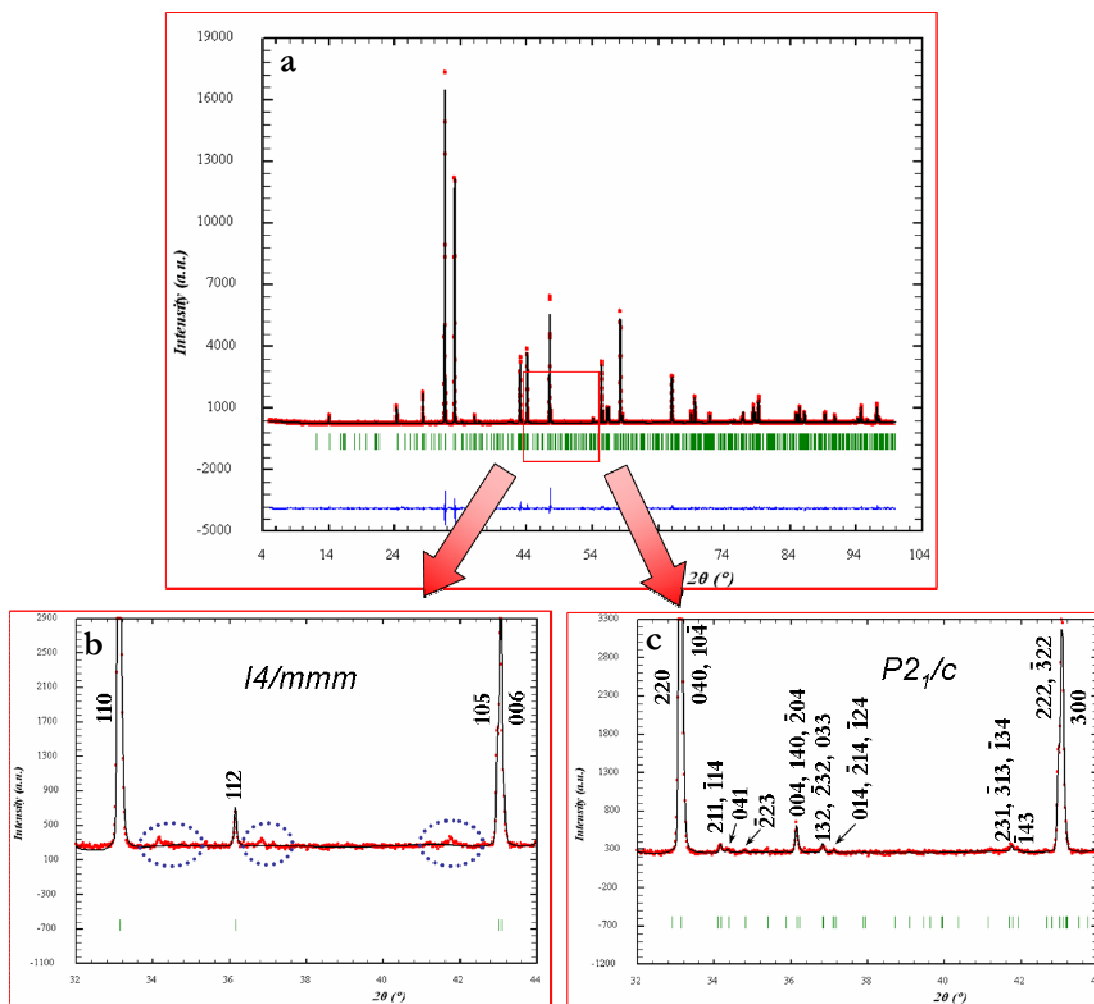


Figura II-17. a) Resultado gráfico del ajuste de perfil del diagrama de DRX correspondientes a la muestra $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.55}$. Se muestran los datos experimentales (rojo), calculados (negro) y la diferencia (azul); b) zona ampliada indexada con el grupo espacial $I4/mmm$; c) zona ampliada de a)

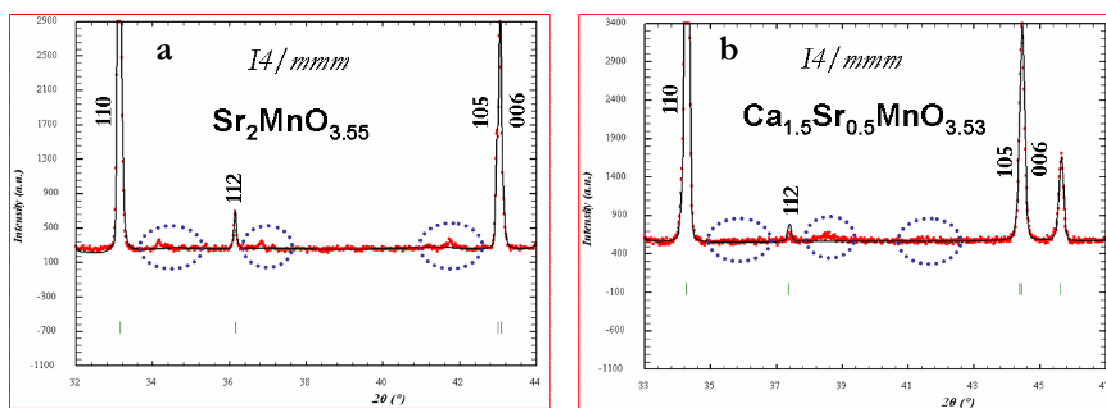


Figura II-18. Zona ampliada ($2\theta=32-44^\circ$) de los difractogramas de las composiciones: a) $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.55}$ y b) $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3.53}$.

En la **Tabla II-10** se recogen los parámetros de red y el volumen de la celda unidad para las muestras de composición $0.5 \leq x \leq 2$, determinadas por ajuste del perfil de los datos de DRX, considerando como modelo estructural el propuesto para la fase $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5+x}$ ¹⁷.

Tabla II-10. Parámetros reticulares de las muestras de composición $1.5 \leq x \leq 2.0$ del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 2.0$ y $0.45 \leq \delta \leq 0.55$).

	0.5	1.0	1.5	1.75	2.0
G.E.	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a (Å)	6.645(7)	6.710(1)	6.785(2)	6.812(7)	6.849(2)
b (Å)	10.468(2)	10.574(1)	10.697(1)	10.750(1)	10.805(9)
c (Å)	10.455(2)	10.561(1)	10.688(1)	10.740(1)	10.755(1)
V(Å ³)	668.80(7)	689.15(2)	713.10(2)	723.03(1)	734.95(9)
β (°)	113.16(1)	113.117(3)	113.174(3)	113.152(1)	113.27(3)

En la **Figura II-19** se muestra la variación de los parámetros de red para las muestras de la serie reducida del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$; $0.45 \leq \delta \leq 0.55$). Para facilitar la comparación de los parámetros de red entre las celdas ortorrómbica y monoclinica, se ha multiplicado por dos el parámetro a_{ort} . Con el mismo objetivo, se ha relacionado el eje b_{mon} con el c_{ort} , convirtiendo así ambas celdas en otra análoga ortorrómbica de parámetros $2a\sqrt{2} \times 2a\sqrt{2} \times c$.

$$2 a_{\text{ort}} \leftrightarrow b_{\text{mon}}$$

$$b_{\text{ort}} \leftrightarrow c_{\text{mon}}$$

$$c_{\text{ort}} \leftrightarrow 2 a_{\text{mon}} \cos(\beta-90)$$

Como se observa en la **Figura II-19a**, los parámetros a , b aumentan linealmente con x . La distorsión ortorrómbica de las muestras con $x \leq 0.25$, de simetría $Bmab$, es mucho mayor que las de las fases monoclinicas con $0.5 \leq x \leq 2$. Así, para la muestra de composición $x=0$, la diferencia entre los parámetros a y b es de 0.576 Å, mientras que para la muestra de composición $x=0.5$ es 0.019 Å.

La variación del parámetro c con x se representa en la **Figura II-19b**. La sustitución parcial del Ca por Sr va acompañada de un aumento del parámetro c , tanto para las muestras

de simetría $Bbcm$ ($x \leq 0.25$), como para las muestras de simetría $P2_1/c$ ($0.5 \leq x \leq 2$). Sin embargo, el paso del tipo estructural $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ a $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$ viene acompañado de una disminución del parámetro c , aunque aumenta la concentración de Sr en la estructura. Esta contracción de las capas a lo largo de c en la estructura tipo $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$ se debe a una disminución de la distancia $\text{Mn-O}_{\text{apical}}$ y del ángulo $(\text{Mn-O}_{\text{apical}}-\text{Mn})$, de las pirámides MnO_5 respecto de la estructura tipo Ca_2MnO_4 .

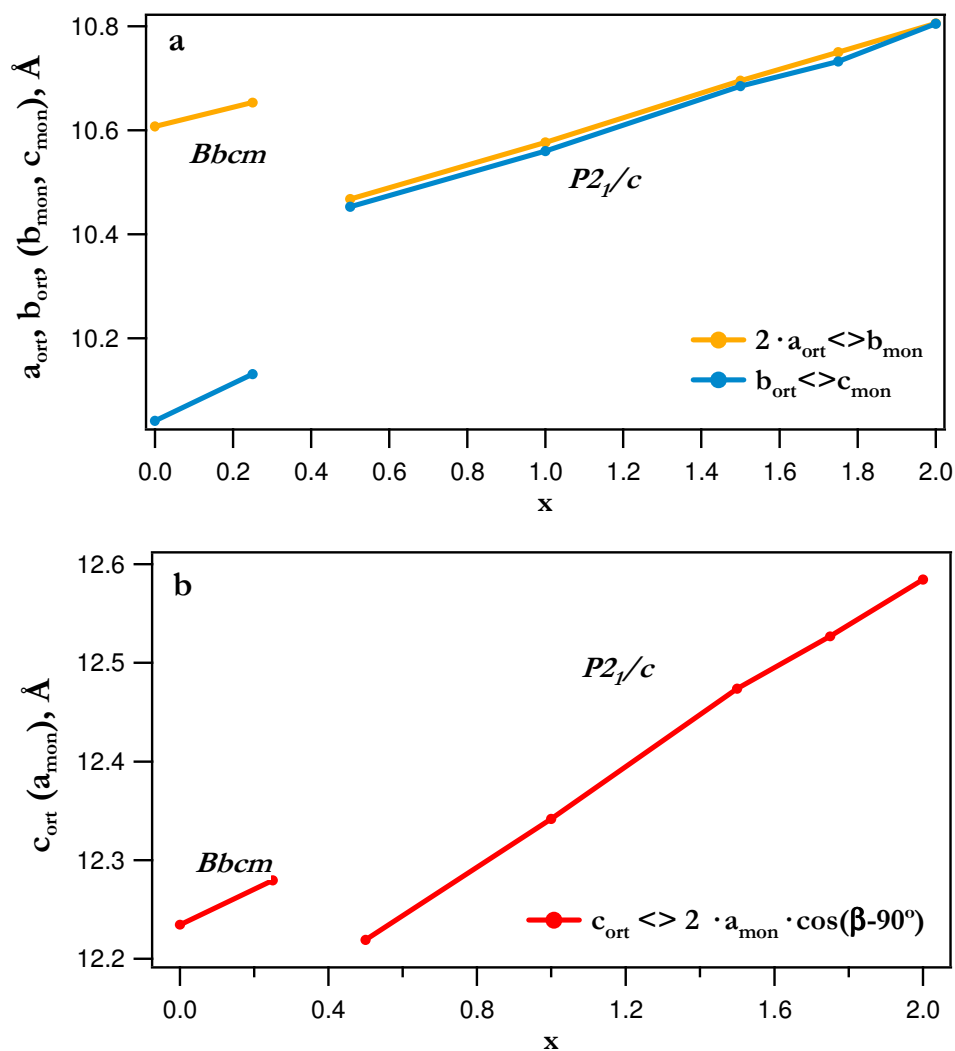


Figura II-19. Variación de los parámetros de red a_{ort} , b_{ort} (a) y c_{ort} (b) con la composición x en las fases reducidas (r) del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$.

II.4.2.b. Estudio por difracción de electrones y microscopía electrónica de alta resolución (HREM)

Con objeto de estudiar si las variaciones de composición, tanto catiónicas como aniónicas, dan lugar a algún tipo de orden adicional no detectado por DRX, se ha realizado un estudio por difracción de electrones y microscopía electrónica de alta resolución.

II.4.2.b.1. Serie oxidada (o): $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($\delta=0.0-0.03$)

a) $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4.00}$ ($x=0$)

En el diagrama de DRX de este material todos los máximos pueden asignarse, de acuerdo con la bibliografía¹¹, a una celda unidad de simetría tetragonal de grupo espacial $I4_1/acd$ y parámetros $a=5.188 \text{ \AA}$ y $c=24.127 \text{ \AA}$. Sin embargo, el estudio realizado por difracción de electrones muestra una situación aparentemente distinta. Además de los máximos de difracción más intensos característicos de la celda de simetría tetragonal $I4_1/acd$, aparecen otros más débiles, que no pueden ser asignados de acuerdo con este G.E. En la **Figura II-20a** se muestra el diagrama de difracción de electrones a lo largo del eje de zona $[001]_t$, donde puede observarse la presencia de estos máximos débiles correspondientes a reflexiones $hk0$, $h=2n+1$ (marcados en la figura), no permitidas para el G.E. $I4_1/acd$, y que indican una distorsión ortorrómbica de la celda $a\sqrt{2} \times a\sqrt{2}$. En la **Figura II-20a** se observa, además, la presencia de un conjunto de reflexiones también débiles a lo largo de b^* . El hecho de que no aparezcan las correspondientes reflexiones (110) y equivalentes sugiere la existencia de dominios girados entre sí 90° .

En la **Figura II-20b** se muestra la imagen de alta resolución tomada con el haz incidente paralelo a la dirección $[001]_t$, donde se observa un material aparentemente ordenado con distancias interplanares próximas a 2.6 \AA correspondiente a los espaciados interplanares d_{200} y d_{020} . La irregular distribución de contrastes (marcada con flechas en la micrografía) sugiere la presencia de dominios de muy pequeño tamaño. La **Figura II-20c** muestra la transformada de Fourier indexada como superposición de dos dominios, A y B, girados 90° .

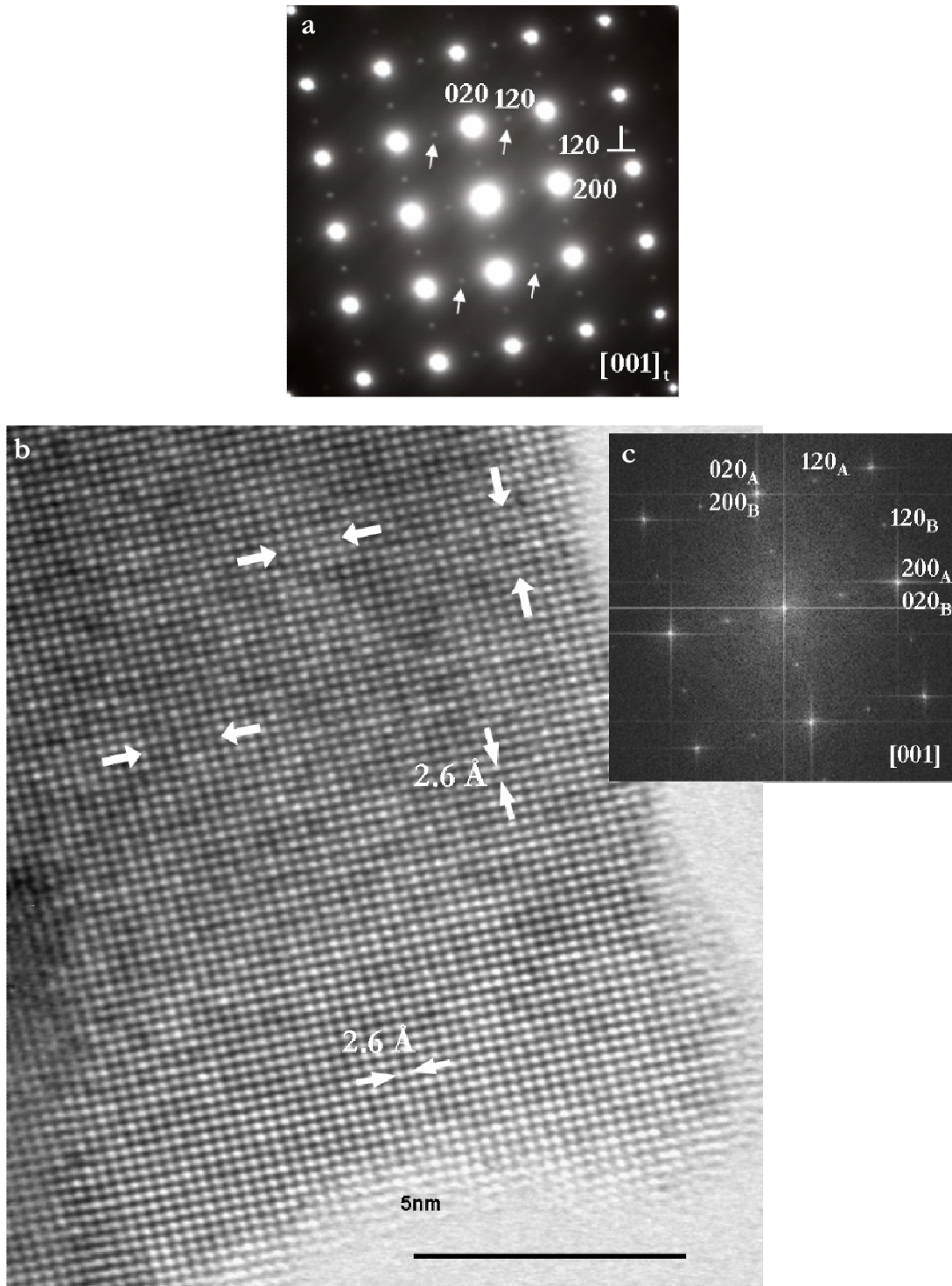


Figura II-20. a) Diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[001]_t$ para la muestra de composición $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4.0}$ b) Imagen de alta resolución a lo largo de la dirección $[001]_t$ c) Transformada de Fourier correspondiente, indexada marcando los dos dominios (A y B).

Para visualizar más claramente la presencia de estos dominios, se ha realizado un procesamiento de la imagen experimental con el fin de aislar la contribución de cada uno de los dominios y estimar el tamaño de los mismos. En la **Figura II-21b** y **c** se muestran las imágenes inversas de las transformadas de Fourier (IFFT) obtenidas seleccionando únicamente los máximos correspondientes a cada uno de los dominios (A y B) por separado en la Transformada de Fourier (TF) de la imagen experimental (**Figura II-21a**). En la **Figura II-21d** se muestra la imagen procesada obtenida como suma de la IFFT del dominio A y de la IFFT del dominio B, donde se observa con claridad los dominios en las dos direcciones. El tamaño medio de estos dominios es aproximadamente 3 veces la celda base.

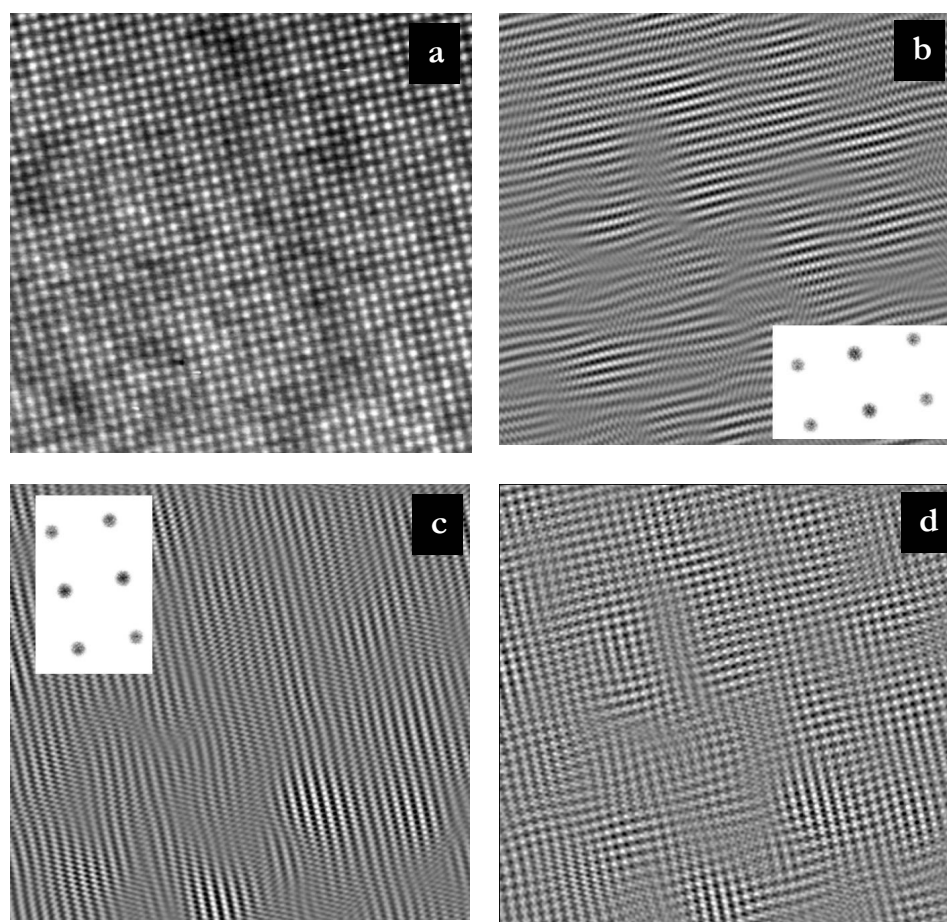


Figura II-21. a) Imagen de microscopía electrónica de alta resolución a lo largo del eje de zona [001] b) y c) imágenes procesadas correspondientes a la IFFT del dominio A y del dominio B, respectivamente d) Imagen procesada correspondiente a la suma de la IFFT del dominio A y de la IFFT del dominio B.

Girando alrededor de g_{110t}^* y g_{1-10t}^* se obtiene el diagrama de difracción a lo largo del eje de zona $[0\bar{1}1]_o / [\bar{1}1\bar{1}]_t$ (**Figura II-22a**), donde se observan los máximos de difracción que corresponden a la celda base tipo $I4_1/acd$ y máximos débiles extra que doblan las dos direcciones. Este diagrama, puede interpretarse como la superposición de los correspondientes a los ejes de zona $[0\bar{1}1]_o$ y $[\bar{1}01]_o$, cumpliéndose las condiciones de reflexión $hkl: k+l=2n$ (**Figura II-22b**).

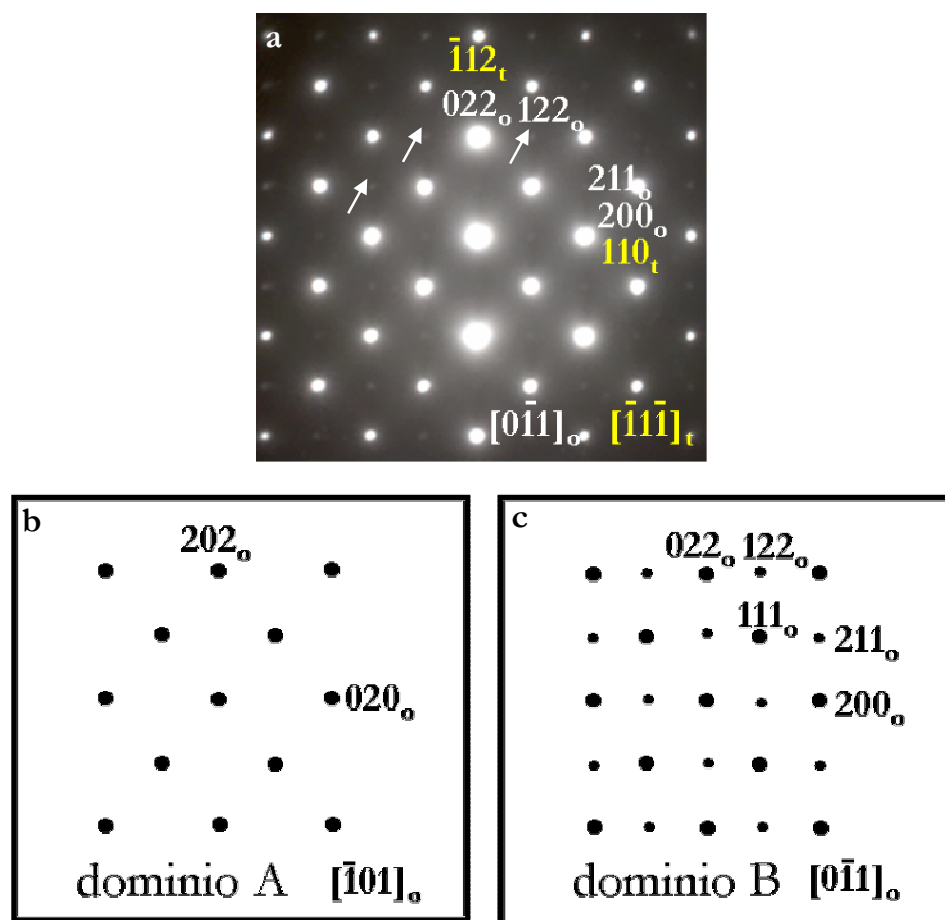


Figura II-22. a) Diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[0-11]_o$. b) Esquema del dominio A a lo largo de $[-101]_o$ y c) Esquema del dominio B a lo largo de $[011]_o$.

Girando alrededor de a^* se obtiene el diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[010]$ que se muestra en la **Figura II-23a**, donde se observa, además de los máximos de difracción de la celda base, un ligero alargamiento de los máximos a lo largo del eje c . La formación de estos dominios ortorrómbicos se visualiza mejor al girar en torno a c^* hasta llegar al eje de

zona $[\bar{2}10]_{t/o}$ (**Figura II-23b**), donde se observa, además de las reflexiones más intensas correspondientes a la celda tipo $I4_1/acd$, líneas muy débiles de difracción difusa a lo largo de la dirección c^* .

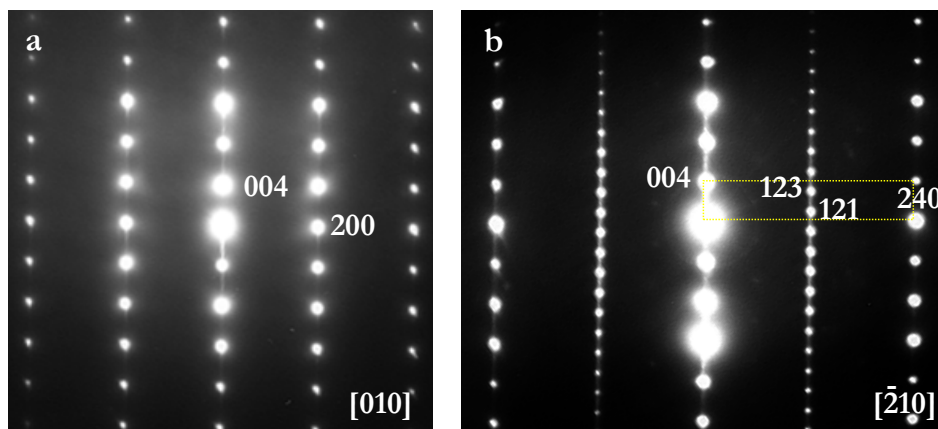


Figura II-23. Diagramas SAED a lo largo de los ejes de zona a) $[010]_t$ y b) $[\bar{2}10]_t$.

Llegados a este punto es interesante recordar que Autret y col.²³ observaron por SAED en el Ca_2MnO_4 la existencia de dos fases, de igual composición catiónica y de distinta simetría, que coexisten coherentemente dentro del mismo cristal. Una de estas fases presenta simetría ortorrómbica y posibles G.E. $Aba2/Abma$, con parámetros $a \sim b \sim a\sqrt{2}$ y $c \sim 12$ Å, y la otra fase tiene simetría tetragonal y G.E. $I4_1/acd$, con parámetros $a \sim a\sqrt{2}$ y $c \sim 24$ Å. Los dos posibles grupos ortorrómbicos son muy parecidos entre sí y la principal diferencia concierne a la posición de los oxígenos localizados en los planos $[\text{MnO}_2]$. En el tipo $Aba2$ (**Figura II-24a**) hay rotación de los octaedros $[\text{MnO}_6]$ en el plano y se encuentran además ligeramente inclinados a lo largo de z . Sin embargo en el $Abma$ (**Figura II-24b**), no hay rotación de los octaedros $[\text{MnO}_6]$ pero los oxígenos se encuentran ligeramente desplazados a lo largo de z . La formación de maclas, según estos autores, se observa claramente en el diagrama SAED correspondiente al eje de zona $[\bar{2}10]$, donde además aparecen líneas de difracción difusa paralela al eje c . A partir de la simulación de las imágenes correspondientes, estos autores identifican los dominios tetragonales $I4_1/acd$, y los dominios ortorrómbicos tipo $Aba2$.

²³ C. Autret, C. Martin, M. Hervieu, R. Retoux, B. Raveau, G. André, F. Bourée. *J. Solid State Chem.*, **177** (2004) 2044.

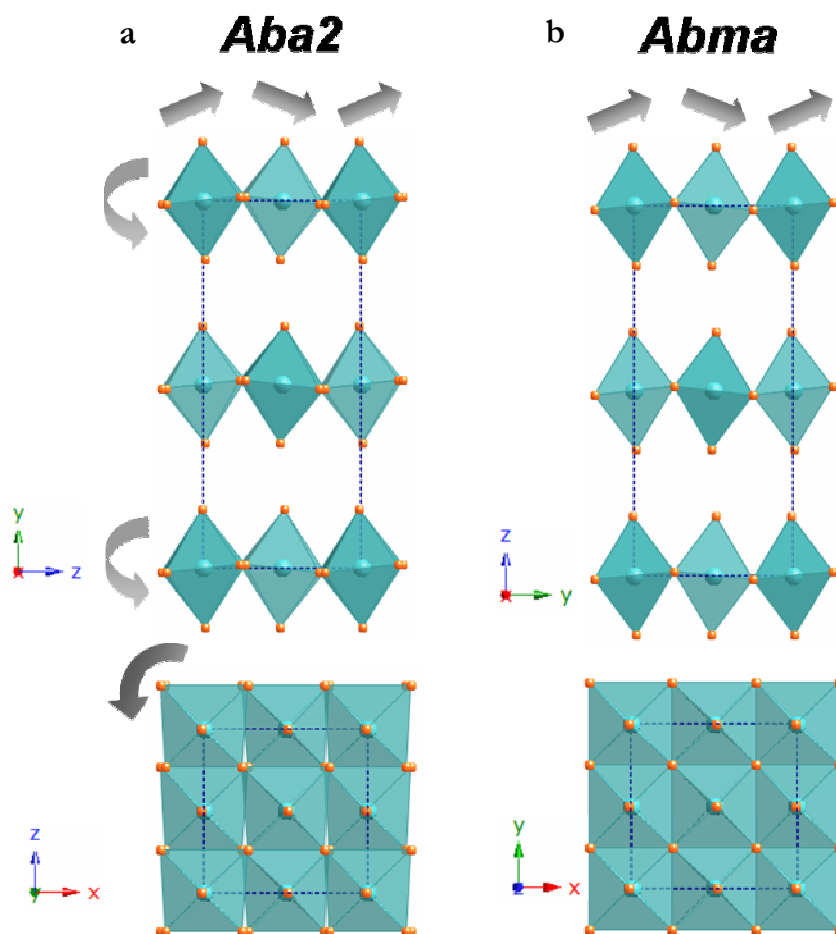


Figura II-24. Estructura tipo Ca_2MnO_4 de simetría: a) $Aba2$ y b) $Abma$.

Volviendo a nuestro diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[\bar{2}10]_t$ (Figura II-23b), la presencia de difracción difusa, podría ser interpretada como la superposición de dos dominios ortorrómbicos a lo largo del eje de zona $[\bar{2}10]_o$ y $[\bar{1}20]_o$ de la fase $Aba2$ ($a\sqrt{2} \times a\sqrt{2} \times c$) y la fase tetragonal $I4_1/acd$, con parámetros $a\sqrt{2} \times 2c$ (Figura II-25). Sin embargo, es necesario destacar que los máximos más intensos corresponden a la celda $I4_1/acd$ y que la difracción difusa observada en estos cristales es débil, lo que sugiere la presencia de una baja concentración de defectos en la fase $I4_1/acd$. De acuerdo con los datos obtenidos por difracción de electrones, el material de composición Ca_2MnO_4 está formado por un único tipo de cristales, de igual composición catiónica, en los que coexisten dominios de gran tamaño de una fase tetragonal tipo $I4_1/acd$, con zonas minoritarias de dominios ortorrómbicos (tipo $Aba2$ o $Abma$) de parámetros $a \sim a\sqrt{2}$ y $c \sim 12 \text{ \AA}$.

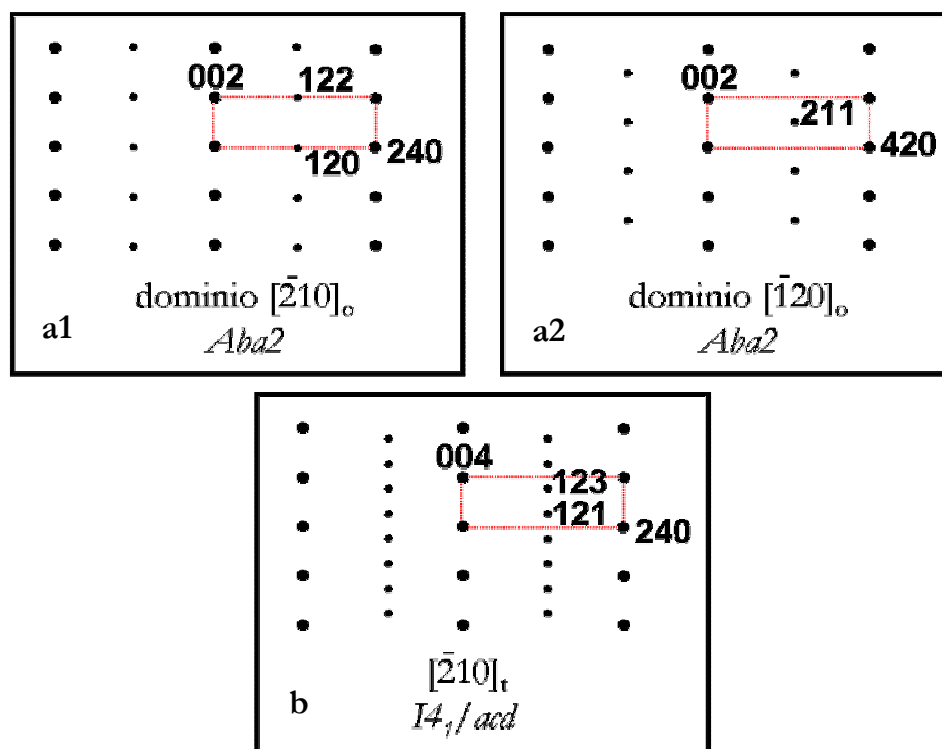


Figura II-25. Representación esquemática de la superposición de los dominios ortorrómbicos de la fase $Aba2$ a lo largo de los ejes de zona a1) $[-210]$ y a2) $[-120]$ y de la fase tetragonal $I4_1/acd$ a lo largo del eje de zona $[-210]$.

Por otro lado, estos resultados difieren de los publicados por Maignan y col.²⁴ para el material Ca_2MnO_4 . En el estudio por D.E., estos autores observan un único tipo de cristales de simetría ortorrómbica y G.E. $Aba2$ o $Abma$ (celda $a \sim b \sim a\sqrt{2}$, $c \sim 12$ Å), con maclas en la dirección (001) lo que origina una periodicidad local de 24 Å y, por tanto, dando lugar a un material con estructura media tipo $I4_1/acd$.

Sobre la base de esta información y teniendo en cuenta que han sido utilizadas distintas condiciones de síntesis para aislar la fase Ca_2MnO_4 , en todos estos trabajos, cabe pensar que estas variaciones en la microestructura son debidas a pequeñas variaciones de la composición en oxígeno de los materiales estudiados.

En este sentido, hemos realizado un tratamiento térmico a bajas temperaturas en atmósfera de oxígeno del material $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4.00}$ con el fin de obtener un material con una mayor homogeneidad en la composición de oxígeno. Se ha realizado un tratamiento térmico de la muestra $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4.00}$ en flujo de oxígeno a 800° C, durante 48 h, con un posterior enfriamiento lento en pasos de 50° C cada 24h, hasta 350° C. El contenido en oxígeno,

²⁴ A. Maignan, C. Martin, G. Van Tendeloo, M. Hervieu, B. Raveau, *J. Mater. Chem.*, **8**(11), (1998) 2411.

determinado por análisis termogravimétrico corresponde a $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4.00}$. El estudio realizado por difracción de electrones muestra pequeñas diferencias respecto a la muestra ya descrita. Aunque se siguen observando los máximos de difracción, más intensos, característicos de la celda de simetría $I4_1/acd$, disminuye considerablemente la intensidad de los máximos extra asignados a la fase ortorrómbica. En efecto, en la **Figura II-26a** se muestra el diagrama de difracción de electrones correspondiente al eje de zona $[001]$, donde se sigue observando la presencia de dominios de la fase ortorrómbica ($a\sqrt{2} \times a\sqrt{2} \times 12 \text{ \AA}$) pero las reflexiones características $(hk0, h=2n+1)$ presentan una intensidad muy débil. En la **Figura II-26b** se muestra el diagrama de difracción de electrones a lo largo del eje de zona $[\bar{2}10]$, donde se observa que lo que anteriormente era una línea de difracción difusa paralela al eje c^* , ahora se acorta, quedando intensidad difusa entre cada par de máximos. Esto parece indicar que disminuyen el tamaño/número de los dominios ortorrómbicos que coexisten con la fase tetragonal $I4_1/acd$. En este sentido, una mayor homogeneidad a nivel local de la composición en oxígeno parece favorecer la disminución del tamaño de los dominios de la fase ortorrómbica.

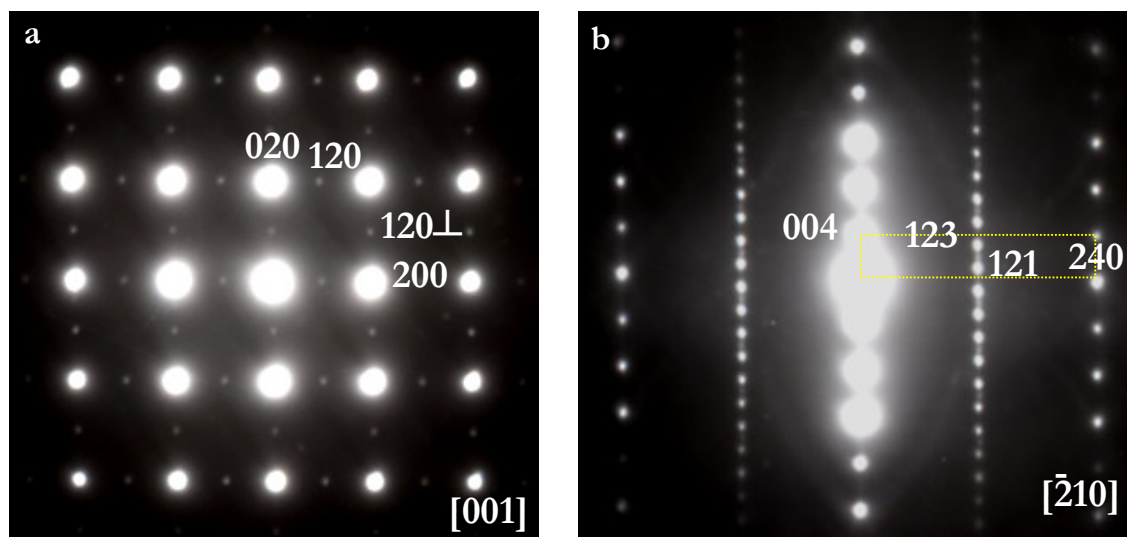


Figura II-26. Diagramas SAED correspondientes a la muestra $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4.00}$ oxidada a baja temperatura, a lo largo de los ejes de zona a) $[001]$ y b) $[\bar{2}10]$.

b) Muestras de composición $0.25 \leq x \leq 2$

El estudio por DRX indica que todos los materiales son isoestructurales y todas las reflexiones observadas pueden asignarse a una celda tetragonal de G.E. $I4/mmm$ y parámetros $a=a_t \sim 3.8 \text{ \AA}$ y $c=c_{\text{K2NiF4}} \sim 12.4 \text{ \AA}$. Sin embargo, el estudio microestructural realizado por

difracción de electrones pone de manifiesto dos situaciones diferentes dependiendo de la composición catiónica del material.

b.1. Muestras de composición $0.25 \leq x \leq 1$

En el estudio realizado por difracción de electrones se ha observado la existencia de un único tipo de cristales en los que, además de los máximos de difracción más intensos correspondientes a la celda básica tetragonal de G.E. $I4/mmm$, se observan, nuevamente, máximos débiles extra correspondientes a una distorsión ortorrómbica de la celda, análoga a la descrita para el material $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4.00}$.

• $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.98}$ ($x=0.25$)

En la **Figura II-27a1** se muestra el diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[001]_t$ para la muestra de composición $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.98}$, donde se observan los máximos de difracción más intensos que corresponden a la subcelda tetragonal y máximos de superestructura de orden 2 a lo largo de la dirección $[110]_t$ y equivalentes aunque no se observa doblada la dirección g_{200t}^* . Este tipo de diagrama es característico de una celda ortorrómbica con parámetros $a=a_t\sqrt{2}$, $b=a_t\sqrt{2}$ donde se observan las reflexiones $(hk0)$ con $k=2n$, y un conjunto de reflexiones un poco más débiles paralelas a b^* $(hk0)$ con $k=2n+1$, características de una microestructura en dominios a 90° (**Figura II-27a2**). Las reflexiones $(h00)$ y $(0k0)$ con $h, k=2n+1$ están presentes por difracción múltiple.

Los diagramas SAED que se obtienen al girar el cristal en torno a las direcciones g_{110t}^* y g_{1-10t}^* , son análogos entre sí. En la **Figura II-27 b1** se muestra el diagrama SAED correspondiente al eje de zona $[\bar{1}1\bar{1}]_t/[\bar{1}01]_o$, donde se observan los máximos de difracción más intensos que corresponden a la celda base tetragonal, $I4/mmm$, y máximos de superestructura de orden 2 a lo largo de las direcciones g_{110t}^* y g_{-112t}^* . Ahora bien, tal y como se muestra en la **Figura II-27 b2**, este diagrama puede interpretarse de acuerdo con una celda ortorrómbica $a\sqrt{2} \times a\sqrt{2} \times c$ debido a la superposición de los correspondientes a los ejes de zona $[0\bar{1}1]_o$ y $[\bar{1}01]_o$, cumpliéndose las condiciones de reflexión hkl : $k+l=2n$. Manteniendo la dirección g_{110t}^*/a_o^* en el diagrama anterior, se obtiene el diagrama SAED correspondiente al eje de zona $[\bar{1}10]_t/[010]_o$ (**Figura II-27c**) donde todas las reflexiones observadas son las mismas para ambas celdas, y no aparecen los máximos débiles que doblan las supuestas direcciones $(200)_o^*$ ó $(020)_o^*$, de acuerdo con las condiciones de reflexión $0kl$: $k, l=2n$ y $h0l$: $h, l=2n$. De acuerdo con estos resultados las condiciones de reflexión son compatibles con los G.E. $Aba2$ (nº 41) o $Abma$ (nº 64).

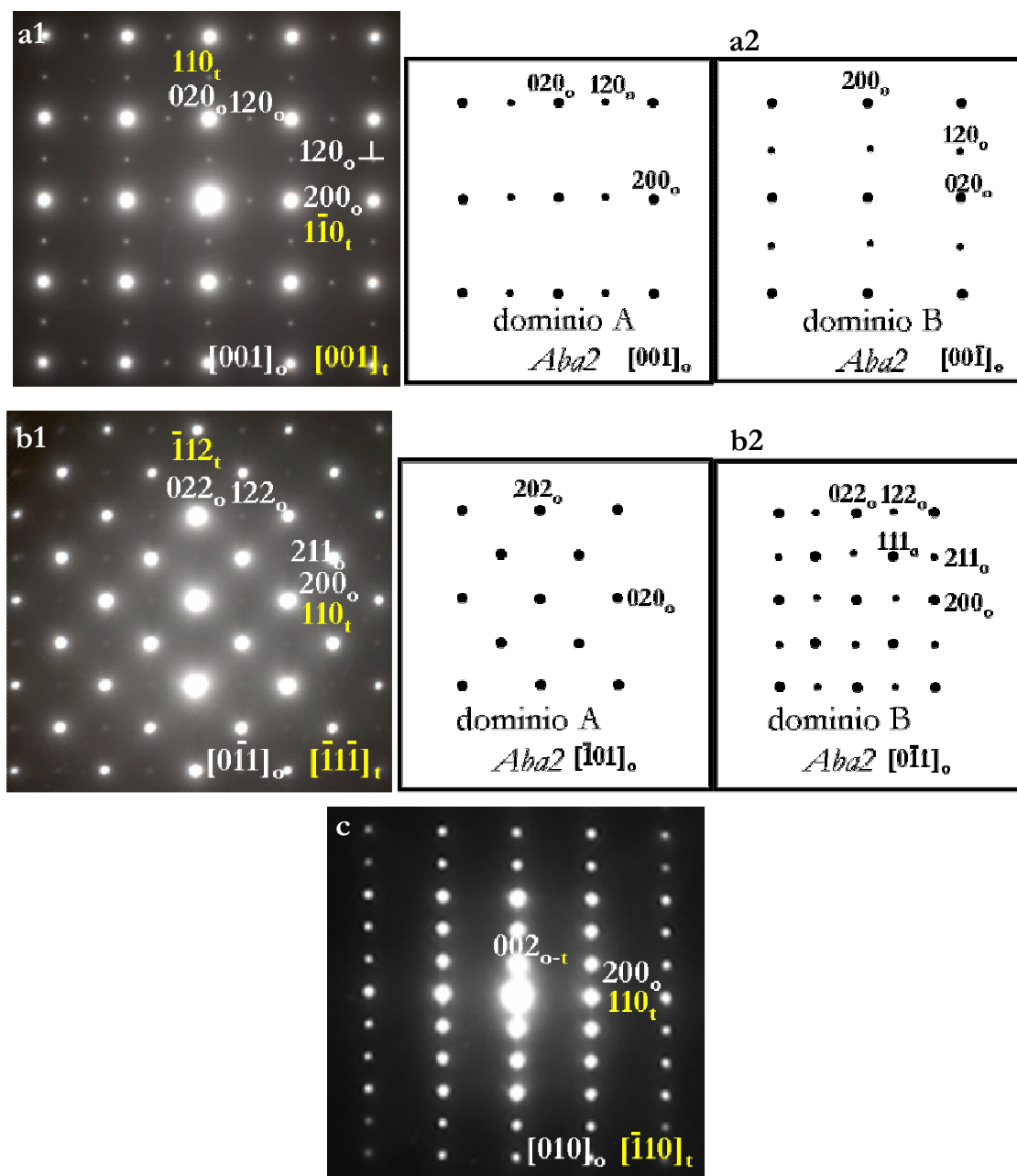


Figura II-27. a1) Diagrama de difracción SAED a lo largo del eje de zona $[001]_t/[001]_o$ para la muestra de composición $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.99}$; a2) Esquema representativo de los dominios ortorrómbicos; b1) Diagrama de difracción SAED a lo largo del eje de zona $[-111]_t/[-101]_o$ para la muestra de composición $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.98}$; b2) Esquema representativo de los diagramas que se obtienen de cada dominio por separado. c) Diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[-110]_t/[010]_o$ para la muestra de composición $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.99}$.

Girando alrededor del eje c^* se obtiene el diagrama SAED correspondiente al eje de zona $[3\bar{1}0]_t/[2\bar{1}0]_o$, (Figura II-28a) donde nuevamente se observan máximos débiles extra que no se pueden indexar de acuerdo con una celda tetragonal. Este diagrama puede

interpretarse como debido a la superposición de los correspondientes a los ejes de zona $[\bar{2}10]_o$ y $[\bar{1}20]_o$ como se esquematiza en la **Figura II-28b**.

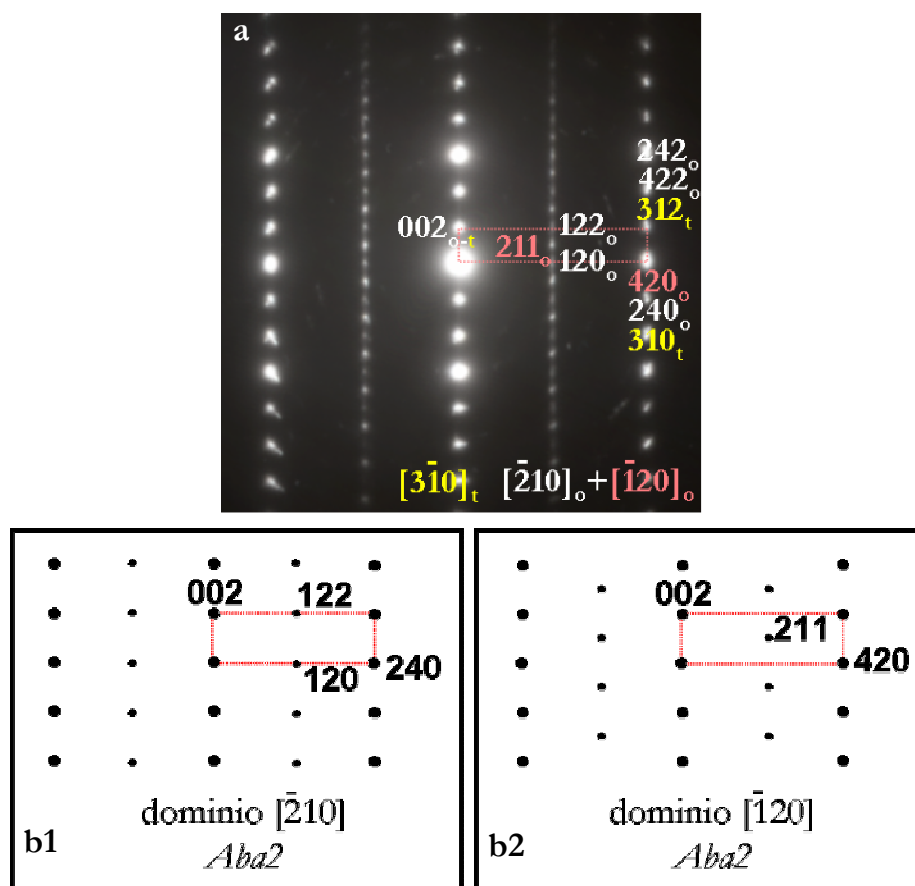


Figura II-28. Diagrama de difracción SAED a lo largo del eje de zona $[3\bar{1}0]_t/[-210]_o+[-120]_o$ para la muestra de composición $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.99}$; b) representación esquemática de los dominios ortorrómbicos b1) $[-210]_o$ y b2) $[-120]_o$.

La presencia de las reflexiones (120) y (122) en el diagrama correspondiente al eje de zona $[\bar{2}10]_o$ (dominio A) y la reflexión (211) en el diagrama a lo largo del eje de zona $[\bar{1}20]_o$ (dominio B) está en buen acuerdo con las condiciones de reflexión características de una celda tipo A. Estos hechos, junto con el desdoblamiento de los máximos intensos de difracción, sugiere la existencia de una macla en todos los cristales, debido a un giro de 90° en torno al eje c . Además, en este diagrama se observa una línea de difracción difusa paralela al eje c^* que puede ser debida al desorden entre estos dominios de pequeño tamaño. Estas líneas de difracción difusa están siempre presentes en esta proyección, en todos los cristales observados aunque la intensidad del difuso varía de cristal a cristal, como se muestra en la **Figura II-29a**, correspondiente al eje de zona de otro cristal, donde se observa una difracción difusa de

mayor intensidad que indica un mayor grado de desorden de los microdominios. En la **Figura II-29b** se muestra la imagen de alta resolución correspondiente al diagrama de difracción a lo largo del eje de zona $[\bar{2}10]_0$, donde se observa un material aparentemente bien ordenado, de distancias interplanares 12.1 y 2.4 Å, correspondientes a los espaciados d_{001} y d_{120} , respectivamente. La transformada de Fourier se muestra en la **Figura II-29c**. En un análisis más detallado del contraste de la imagen se puede observar la presencia de dominios A y B girados 180° a lo largo del eje c, en distintas zonas de la micrografía. En la zona marcada con 1 se observa mayoritariamente el dominio B (dominio centrado correspondiente al eje de zona $[\bar{1}20]$) y en la zona 2 se observa la presencia de los dos dominios A (no centrado $[\bar{2}10]$) y B (centrado $[\bar{1}20]$). En la **Figura II-29d** se muestran las imágenes ampliadas de las zonas 1 y 2 y sus correspondientes TF.

Llegados a este punto es interesante recordar que los posibles grupos ortorrómicos $Aba2$ y $Abma$ se diferencian fundamentalmente en las posiciones que ocupan los oxígenos en los planos $[\text{MnO}_2]$. En este sentido, con objeto de determinar la simetría de esta distorsión ortorrómbica se ha realizado un ajuste de los datos de DRX y como modelo de partida se han utilizado las coordenadas ideales que corresponden a esta estructura en estos dos grupos espaciales. Los factores de acuerdo obtenidos para los refinamientos no mejoran respecto a los obtenidos para el G.E. $I4/mmm$ y las posiciones de los oxígenos convergen, en los dos refinamientos, aproximadamente hasta el mismo valor. A partir de los datos de DRX no es posible detectar ninguna distorsión ortorrómbica, debido a que ésta es muy pequeña y, como consecuencia, los parámetros a y b son muy próximos entre sí lo que favorece la formación de maclas y la presencia de microdominios que dan como resultado una estructura media tetragonal ($a_p \times a_p \times c$).

Teniendo en cuenta estos resultados, se han realizado cálculos de imagen para cada uno de los G.E. propuestos (*inset* en **Figura II-29d**) a partir de las coordenadas atómicas para el G.E. $Aba2$, mostrando un buen acuerdo con la imagen experimental, tanto para el dominio A como el B, para los valores de espesor y de foco de $\Delta t = 40$ Å y $\Delta f = -325$ Å.

No se han encontrado diferencias apreciables en las imágenes simuladas para ambos G.E., debido, como se ha dicho anteriormente, a que únicamente se diferencian en pequeñas variaciones en cuanto a las posiciones que ocupan los oxígenos, cuya contribución al contraste de la imagen es muy pequeña.

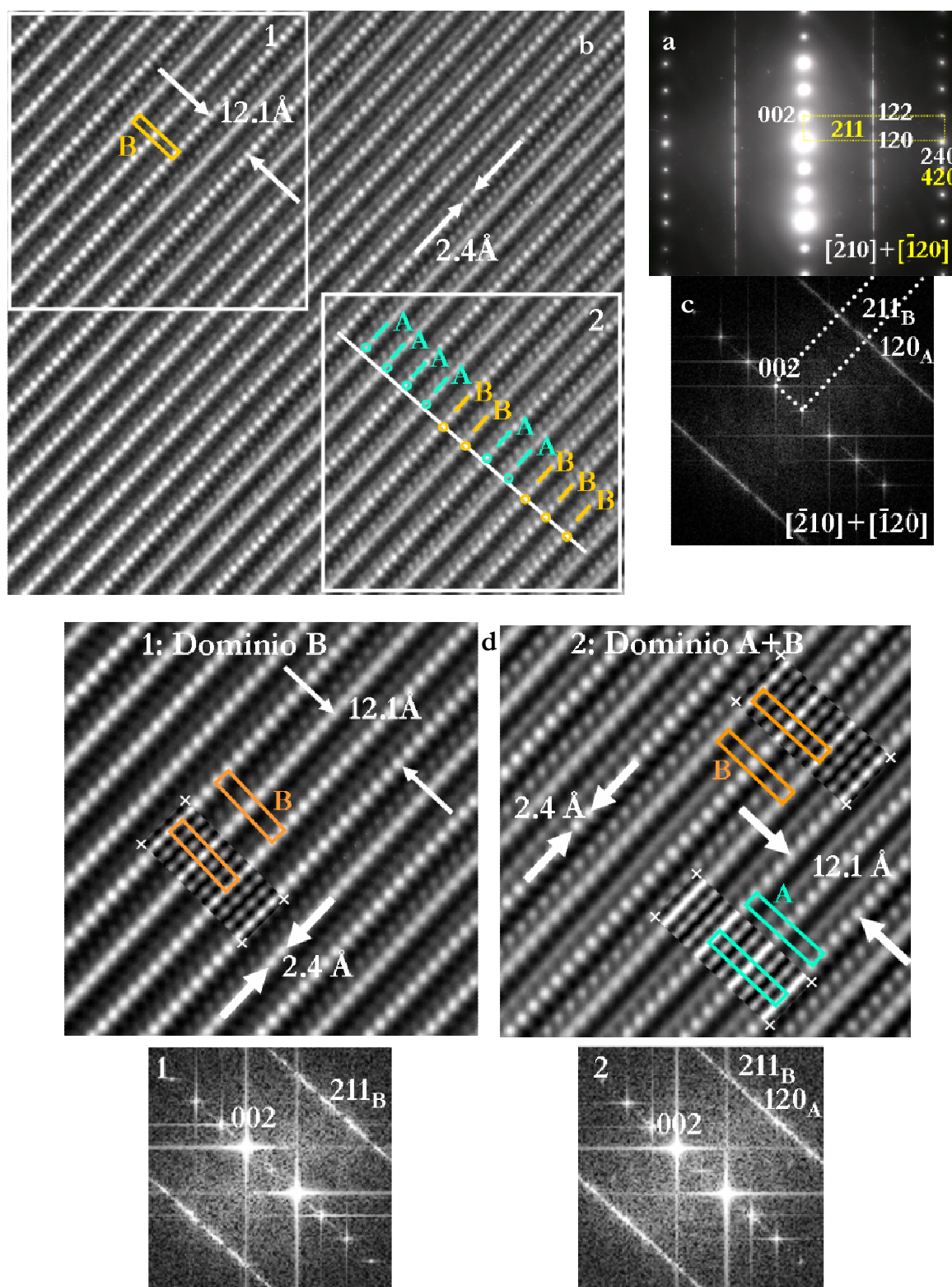


Figura II-29. a) Diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[-210]_o + [-120]_o$ para la muestra de composición $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.99}$; b) Imagen de alta resolución a lo largo del eje de zona $[-210]_o$ del óxido $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.99}$; c) TF correspondiente a esta imagen; d) Zonas ampliadas de la imagen de alta resolución, con sus transformadas de Fourier correspondientes a la zona 1 (presencia de un dominio tipo B) y zona 2 (dominios A y B).

- $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3.99}$ ($x=0.5$) y $\text{CaSrMnO}_{3.97}$ ($x=1$)

Los diagramas SAED observados en estas muestras son similares a los descritos para la muestra de composición $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.98}$. En la **Figura II-30a y b** se muestra el diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[001]_o$ para las muestras de composición $x=0.5$ y $x=1$, respectivamente. Nuevamente se observan los máximos débiles característicos de una distorsión ortorrómbica de la celda $(a\sqrt{2} \times a\sqrt{2} \times c)$ con una microestructura en dominios. Estos máximos extra, disminuyen claramente en intensidad a medida que aumenta la concentración de Sr en las muestras, como se muestra en la **Figura II-30a y b**, donde, para la muestra de composición $x=1$, estos máximos extra son casi inapreciables.

Las **Figura II-30 c y d** muestran los diagramas de difracción de electrones a lo largo del eje de zona $[\bar{2}10]_o$ para las muestras de composición $x=0.5$ y $x=1$, respectivamente. Nuevamente, el diagrama correspondiente a la muestra $x=0.5$ es análogo al descrito en el apartado anterior. Sin embargo, para la muestra de mayor concentración en Sr, $x=1$, todos los máximos de difracción que aparecen en esta proyección pueden ser indexados en base a una celda tetragonal $I4/mmm$ ($a \times c$), de acuerdo con los datos de DRX. En este diagrama, se observa una débil línea de difracción difusa, paralela al eje c^* , que dobla la dirección g_{240}^* , que indica la existencia de una pequeña fracción de dominios ortorrómbicos en el cristal que coexisten con la fase mayoritaria de simetría $I4/mmm$.

b.2. Muestras de composición $1.5 \leq x \leq 2$

Los diagramas de DRX de la serie oxidada de composición $1.5 \leq x \leq 2$ corresponden a una fase tetragonal tipo $I4/mmm$. Los diagramas SAED observados en estas muestras son similares y pueden asignarse, de acuerdo con los datos de DRX, a una celda de simetría tetragonal. En la **Figura II-31** se muestran, a modo de ejemplo, los diagramas SAED correspondientes a la muestra $\text{Sr}_2\text{MnO}_{4.00}$ a lo largo de los ejes de zona $[001]_o$, $[010]_t$ y $[3\bar{1}0]_t$. Las extinciones sistemáticas encontradas en estos diagramas son las propias del G.E. $I4/mmm$, en buen acuerdo con los datos de DRX.

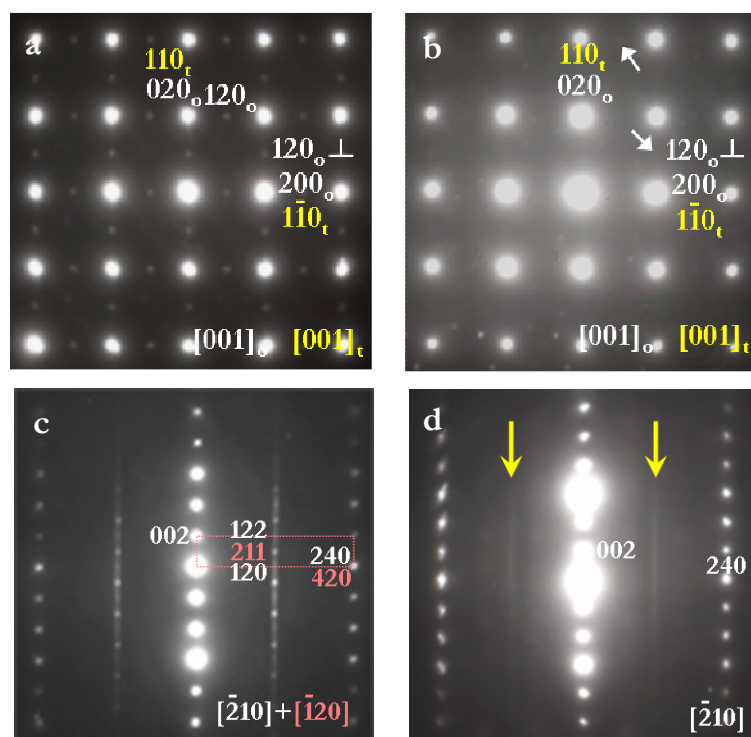


Figura II-30. Diagramas de difracción de electrones a lo largo del eje de zona: a) $[001]$ para la muestra de composición $x=0.5$; b) $[001]$ para la muestra de composición $x=1$; c) $[\bar{2}10]_o$ para $x=0.5$ y d) $[\bar{2}10]_o$ para $x=1$.

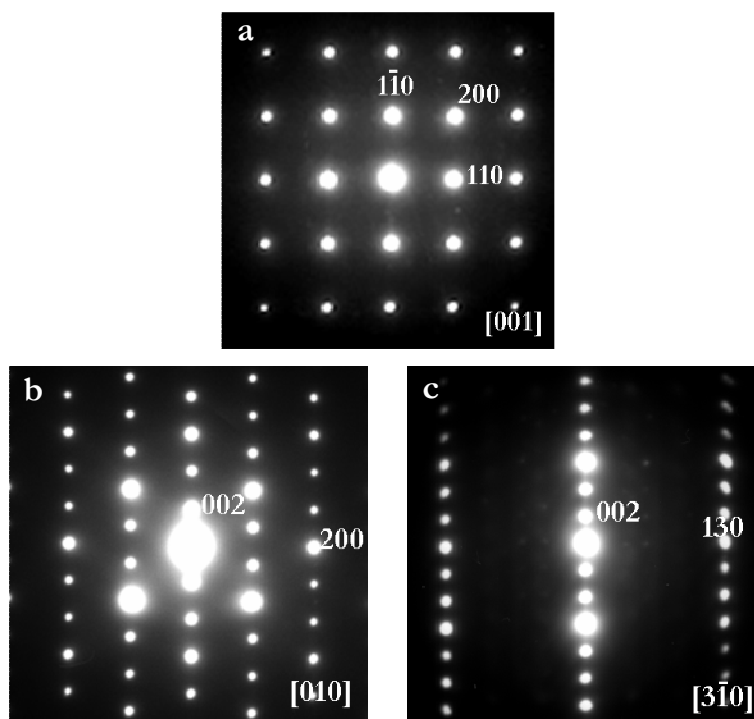


Figura II-31. Diagramas SAED del material $\text{Sr}_2\text{MnO}_{4.0}$. Ejes de zona a) $[001]_t$, b) $[010]_t$ y c) $[3\bar{1}0]_t$.

II.4.2.b.2. Serie intermedia (i): $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$ y $0.20 \leq \delta \leq 0.28$)

Los estudios efectuados por DRX ponen de manifiesto la presencia de materiales monofásicos con estructura K_2NiF_4 y simetría tetragonal $I4/mmm$. Dado que hemos introducido vacantes oxígeno en esta estequiometría A_2BO_4 , hemos realizado un estudio por DE y microscopía electrónica con objeto de estudiar la acomodación de las variaciones de composición.

El estudio microestructural realizado por difracción de electrones difiere para algunas composiciones, de lo observado por DRX. De la misma manera que las muestras de la serie oxidada, se presentan dos situaciones diferentes dependiendo de la composición catiónica del material. Los materiales con alta concentración de Ca, $0 \leq x \leq 0.25$, presentan una distorsión ortorrómbica con celda $a\sqrt{2} \times a\sqrt{2} \times c$, descrita en los materiales de la serie oxidada, mientras que los materiales de composición catiónica $0.5 \leq x \leq 2.0$ presentan una estructura tetragonal $I4/mmm$, de acuerdo con los datos de DRX.

a) Materiales con distorsión ortorrómbica: $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.73}$ y $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.76}$

a1) $x=0$; $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.73}$

Los diagramas de difracción de electrones de todos los cristales observados son similares, y pueden asignarse a una celda de parámetros $a \approx 5.19 \text{ \AA}$, $b \approx 5.21 \text{ \AA}$ y $c \approx 12.05 \text{ \AA}$ de simetría ortorrómbica y posibles grupos espaciales $Aba2/Abma$, descrita para el material de composición $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.98}$.

En la **Figura II-32** se muestran, a modo de ejemplo, los diagramas SAED a lo largo de los ejes de zona $[001]_o$, $[010]_o$ y $[\bar{2}10]_o$, que presentan las características básicas ya descritas. En estos cristales, además de la distorsión ortorrómbica ya descrita, se siguen observando, aunque menos intensas, las líneas de difracción difusa paralelas a c^* , características de la presencia de dominios de macla de muy pequeño tamaño.

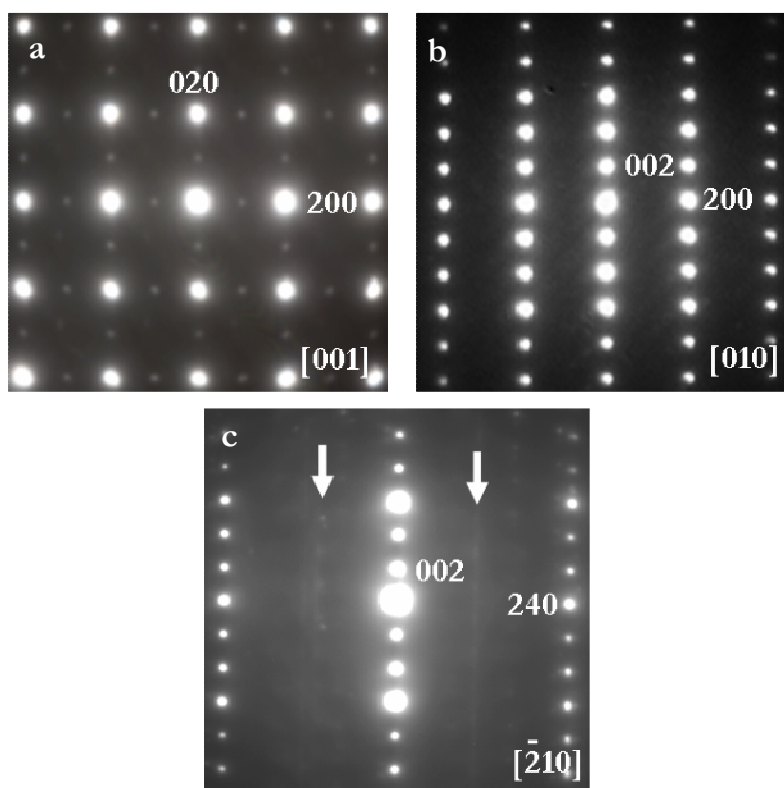


Figura II-32. Diagramas SAED correspondientes a la muestra de composición $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.73}$ a lo largo de los ejes de zona a) $[001]_o$ b) $[010]_o$ y c) $[\bar{2}10]_o$.

a2) $x=0.25$; $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.76}$

El estudio realizado por difracción de electrones muestra la existencia de dos tipos de cristales con la misma composición catiónica:

--Cristales tipo 1: ($\approx 50\%$)

Todos los máximos de difracción observados se pueden indexar de acuerdo con la celda de simetría ortorrómbica $a \approx b \approx a\sqrt{2}$ y $c \approx 12.05 \text{ \AA}$, descrita en los capítulos anteriores. En la **Figura II-33a y b** se muestran los diagramas de difracción de electrones a lo largo de los ejes de zona $[001]_o$ y $[\bar{2}10]_o$, respectivamente, donde se sigue observando difracción difusa paralela al eje c^* que indica la presencia de dominios de macla de pequeño tamaño.

--Cristales tipo 2: ($\approx 50\%$)

Los diagramas SAED pueden asignarse a una celda de simetría tetragonal $I4/mmm$ y parámetros $a \approx 3.69 \text{ \AA}$ y $c \approx 12.08 \text{ \AA}$, en buen acuerdo con los datos obtenidos por DRX. En la **Figura II-33c y d** se muestran, a modo de ejemplo, los diagramas SAED a lo largo del eje de

zona $[001]_t$ y $[\bar{3}\bar{1}0]_t$ donde todos los máximos de difracción observados corresponden a la celda de simetría tetragonal $I4/mmm$.

De acuerdo con los datos obtenidos, este material está formado por dos tipos de cristales, de la misma composición catiónica, pero que presentan distinta simetría. Este cambio de simetría (ortorrómbico \rightarrow tetragonal) puede ser debido a un cierto grado de inhomogeneidad de los materiales reducidos, dando lugar a cristales con pequeñas variaciones de la composición aniónica.

En ninguna de estas muestras ($x=0$ y $x=0.25$) observadas, aparecen máximos de superestructura que sugieran la presencia de algún tipo de orden adicional, por lo que puede deducirse que las vacantes oxígeno están distribuidas al azar a lo largo del cristal.

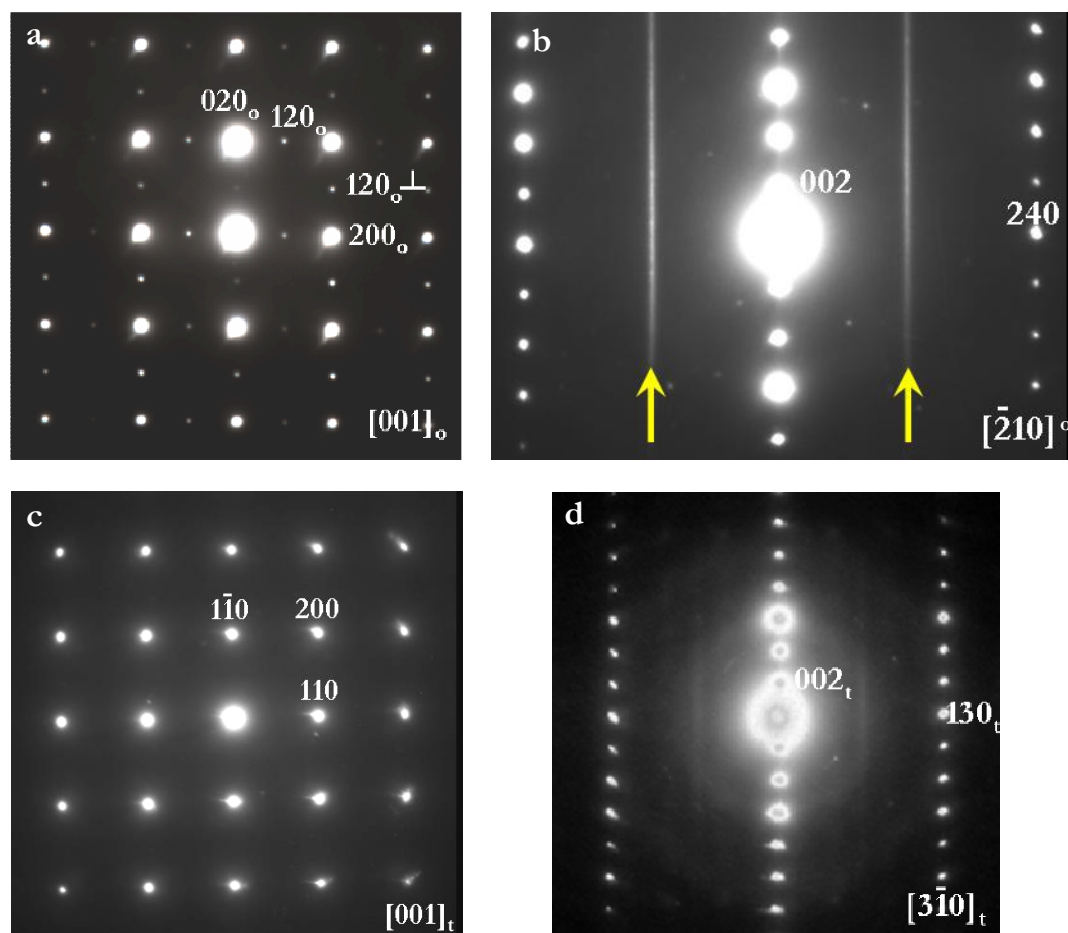


Figura II-33. Diagramas SAED obtenidos para la muestra $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.76}$: cristales tipo 1: fase ortorrómbica $a\sqrt{2} \times c$. Ejes de zona a) $[001]_o$ y b) $[\bar{2}10]_o$.

b) Materiales tipo $I4/mmm$ ($0.5 \leq x \leq 2$)

En todos los materiales con mayor contenido en Sr, $0.5 \leq x \leq 2$, el estudio por SAED pone de manifiesto la presencia de un único tipo de cristales. Los diagramas de difracción de electrones son similares y pueden asignarse a una celda de simetría tetragonal $I4/mmm$, característica de la estructura tipo K_2NiF_4 , en buen acuerdo con los datos obtenidos por DRX.

En la **Figura II-34** se muestra, a modo de ejemplo, los diagramas SAED a lo largo de los ejes de zona $[001]_v$, $[010]_t$ y $[-110]_t$ correspondientes a la muestra de composición $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{MnO}_{3.76}$. Todos los máximos de difracción pueden asignarse a una celda tetragonal $I4/mmm$. Nuevamente, en ningún caso se observan máximos de superestructura que sugieran la presencia de algún tipo de orden adicional. La ausencia de defectos extensos o reflexiones de superestructura indica que las vacantes aniónicas están distribuidas al azar, o bien que, en caso de que existiera algún tipo de orden, éste sería no periódico y su contribución a los diagramas de difracción aparecería en el fondo incoherente entre las reflexiones de Bragg.

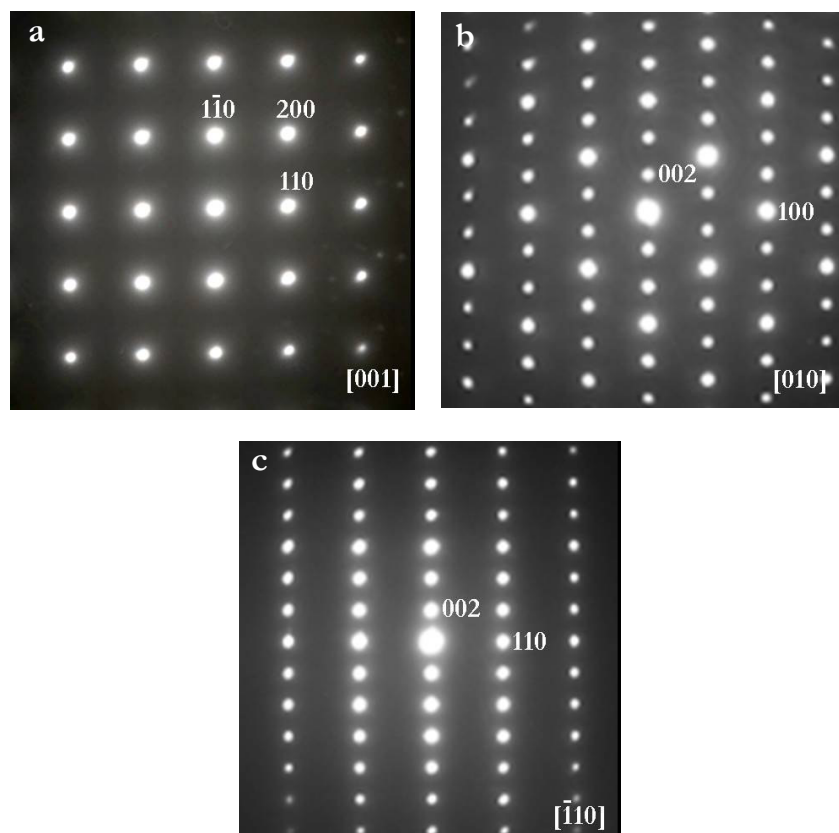


Figura II-34. Diagramas SAED característicos del grupo espacial $I4/mmm$ obtenidos para la muestra $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{MnO}_{3.76}$. Ejes de zona a) $[001]_t$, b) $[010]_t$ y c) $[-110]_t$.

II.4.2.b.3. Transición ortorrómbico \leftrightarrow tetragonal en el sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$; $0 \leq \delta \leq 0.28$)

Los resultados obtenidos por DE para los materiales de composición $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$, con $\delta \approx 0$ (serie oxidada) y así como los materiales con composición aniónica de $\delta \approx 0.28-0.20$ (serie intermedia) se recogen en la **Tabla II-11**. En la **Figura II-36** se representa la relación de los parámetros c/a para ambas series, donde se observan dos tendencias claramente diferentes en función de la concentración en Sr.

Tabla II-11. Fases observadas por DRX y SAED en el sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ en la serie oxidada y serie intermedia.

Oxidadas	DRX	SAED	Intermedias	DRX	DE
$\text{Ca}_2\text{MnO}_{4.00}$	$I4_1/acd$ a=5.1881(1) c=24.127(1)	$I4_1/acd$ + $Aba2$	$\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.73}$	$I4/mmm$ a=3.6745(1) c=12.057(3)	$Aba2$
$\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.98}$	$I4/mmm$ a=3.6880(1) c=12.100(3)	$Aba2$	$\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.76}$	$I4/mmm$ a=3.6950(3) c=12.085(1)	$Aba2$ + $I4/mmm$
$\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3.99}$	$I4/mmm$ a=3.7072(2) c=12.133(1)	$Aba2$	$\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3.80}$	$I4/mmm$ a=3.7118(1) c=12.135(4)	$I4/mmm$
$\text{CaSrMnO}_{3.97}$	$I4/mmm$ a=3.7430(1) c=12.218(7)	$I4/mmm$	$\text{CaSrMnO}_{3.72}$	$I4/mmm$ a=3.7435(1) c=12.279(6)	$I4/mmm$
$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{3.98}$	$I4/mmm$ a=3.7677(1) c=12.372(7)	$I4/mmm$	$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{3.72}$	$I4/mmm$ a=3.7753(1) c=12.417(4)	$I4/mmm$
$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{MnO}_{3.98}$	$I4/mmm$ a=3.7773(1) c=12.432(5)	$I4/mmm$	$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{MnO}_{3.76}$	$I4/mmm$ a=3.7877(1) c=12.467(5)	$I4/mmm$
$\text{Sr}_2\text{MnO}_{4.00}$	$I4/mmm$ a=3.7891(4) c=12.500(2)	$I4/mmm$	$\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.75}$	$I4/mmm$ a=3.8081(1) c=12.541(2)	$I4/mmm$

* $I4/mmm$ (a=b=a_t, c_t≈12.08 Å); $Aba2$ (a≈b≈ $\sqrt{2}$ a_t; c=c_t); $I4_1/acd$ (a=b= $\sqrt{2}$ a_t; c=2c_t)

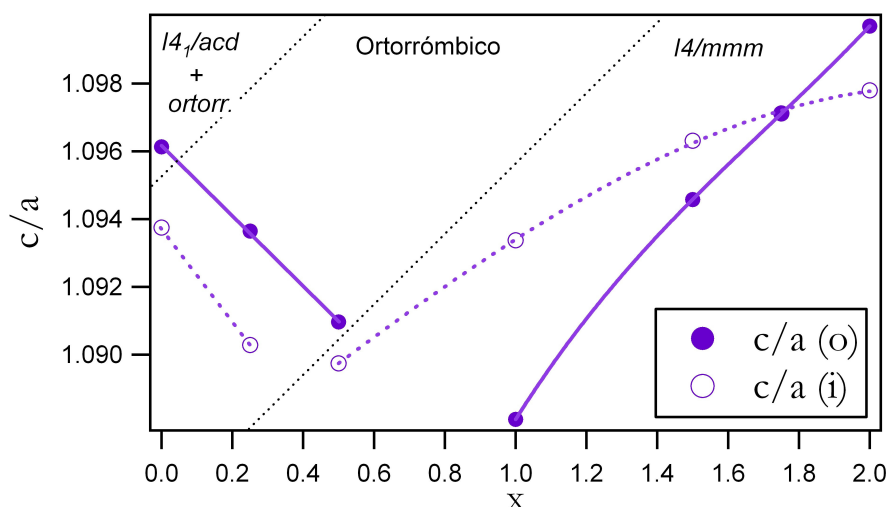


Figura II-35. Representación gráfica de la relación de parámetros c/a en función de x para las series oxidada (o) y reducida (r) en el sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$.

En las dos series de compuestos se observa que para las muestras con alta concentración de Ca^{2+} , que presentan una simetría ortorrómbica, c/a disminuye al aumentar x . A partir de $x=0.5$ la sustitución de Ca^{2+} por Sr^{2+} produce un aumento de la simetría, estabilizándose una fase no distorsionada tetragonal $I4/mmm$ y la relación c/a aumenta. El valor de la concentración de Sr^{2+} (x) a la que se produce este cambio de simetría depende de la composición aniónica del material. Para una composición en oxígeno próxima a la estequiométrica, 4.0, se presenta una fase $I4/mmm$ para una composición en Sr $x \geq 1$, mientras que, cuando los materiales presentan una composición en oxígeno con $\delta=0.20-0.28$ (serie intermedia) esta transición se produce para un valor $x \geq 0.25$. En este punto, es necesario recordar que aunque los materiales de composición intermedia presentan una considerable deficiencia en oxígeno, del orden de 0.2-0.25 vacantes por fórmula unidad, sin embargo, por SAED no se observa ningún tipo de orden adicional por lo que las vacantes aniónicas se encuentran desordenadas en los planos (110) de la estructura.

La transición ortorrómbica-tetragonal, observada al introducir Sr, se puede justificar desde un punto de vista puramente estérico, teniendo en cuenta el menor tamaño del catión Ca^{2+} . La estructura K_2NiF_4 se puede describir como una sucesión de capas (AO) y (BO_2) a lo largo del eje c , tal y como se muestra en la **Figura II-36**. Para que dichas capas intercrezcan regularmente es necesario que tengan unas constantes de red próximas entre sí.

En este sentido, la estabilidad de este tipo estructural se puede estimar por el factor de tolerancia de Goldschmidt⁵ que viene dado por la expresión:

$$t = \frac{r(\text{A}-\text{O})}{\sqrt{2} \cdot r(\text{B}-\text{O})}$$

donde $r(\text{A}-\text{O})$ y $r(\text{B}-\text{O})$ son distancias de enlace calculadas normalmente como la suma de radios iónicos $r_{\text{A}} + r_{\text{O}}$ y $r_{\text{B}} + r_{\text{O}}$, respectivamente. Atendiendo a este criterio, la fase tetragonal (denominada tipo T) se estabilizará en un intervalo del factor de tolerancia $0.85 < t < 1$. Cuando el factor de tolerancia es $t=1$ hay un perfecto acoplamiento de las capas AO y BO_2 . Para valores de t cercanos al límite de 0.85, es posible acomodar las capas AO y BO_2 vía distintos mecanismos que acorten la distancia $\text{B}-\text{O}_{\text{basal}}-\text{B}$ en las láminas BO_2 y/o aumenten la distancia $\text{A}-\text{O}_{\text{apical}}-\text{A}$ en las láminas AO.

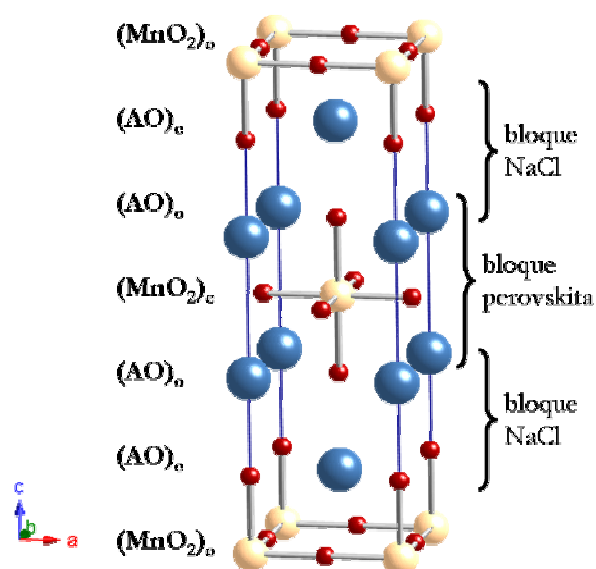


Figura II-36. Esquema del apilamiento de capas AO ($\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$) y MnO_2 en la estructura tipo K_2NiF_4 . Los subíndices o y c indican si los cationes se encuentran en el origen o en el centro de la celda.

Es interesante recordar que estudios realizados por difracción de neutrones²⁵ en distintos materiales que presentan este tipo estructural muestran varios mecanismos para la acomodación de las capas. Uno de ellos tendría lugar mediante giros de los octaedros BO_6 que, dependiendo de la dirección a lo largo de la cual se produce el giro, daría lugar a distintas simetrías. Si el giro de los octaedros se produce a lo largo del eje c originaría una nueva celda de simetría tetragonal, mientras que si el giro se produce a lo largo de las direcciones $(110)_t$ y $(100)_t$ darían lugar a una celda de simetría ortorrómbica y monoclinica, respectivamente.

²⁵ P. Ganguly, C. N. R. Rao, *Mater. Res. Bull.*, **8** (1973) 405.

Volviendo a nuestro sistema, en el caso del material Ca_2MnO_4 se puede estimar, sobre la base de los radios iónicos, un parámetro de celda basal tetragonal ($\sqrt{2} d(\text{Ca-O})$) para las capas CaO de 3.62 Å mientras que para las capas MnO_2 ($2 d(\text{Mn-O})$) dicho parámetro tiene un valor de 3.84 Å, es decir, aproximadamente un 5.7% mayor. Por tanto, para que ambas capas intercrezcan, es necesario que éstas se deformen ya sea por una expansión de la capa A-O, sustituyendo parcialmente Ca^{2+} por Sr^{2+} , y/o por una contracción de la capa MnO_2 , vía rotación de los octaedros MnO_6 .

En la **Tabla II-12** se muestran los valores del factor de tolerancia calculados para las muestras de la serie oxidada; donde se observa que la sustitución parcial de Ca^{2+} por Sr^{2+} conduce a un aumento del factor de tolerancia, obteniéndose fases tetragonales tipo $I4/mmm$ para $x \geq 1$ en la serie oxidada (para valores de $t < 0.932$). Cuando las muestras presentan factores de tolerancia $t > 0.94$ se estabilizan fases de simetría ortorrómbica.

Tabla II-12. Factores de tolerancia calculados para las muestras de la serie oxidada y reducida.

x	$t_r(\text{o})$	$t_r(\text{i})$
0	0.95459	0.94049
0.25	0.94787	0.93582
0.5	0.94286	0.92839
1.0	0.93198	0.91796
1.5	0.9225	0.91183
1.75	0.91665	0.90445
2.0	0.91189	0.89736

En el caso de Ca_2MnO_4 , ($x=0$) la estabilización se produce mediante giros en distinto sentido de los octaedros MnO_6 a lo largo del eje c , lo que da lugar a una celda media tetragonal y G.E. $I4_1/acd$, con el eje $c=2c_r$. Sin embargo, por DE, se ha observado que esta fase coexiste en dominios con una fase ortorrómbica, de posible G.E. $Aba2$, donde los octaedros MnO_6 se encuentran giradas alrededor de la dirección $[110]_r$.

Para $0 \leq x \leq 0.5$, la sustitución de parte del Ca^{2+} por Sr^{2+} no es suficiente para compensar las diferencias de tamaño entre las capas A-O y MnO_2 y por tanto se produce un acortamiento de las distancias $\text{Mn-O}_{\text{basal}}\text{-Mn}$ por rotación de los octaedros MnO_6 dando lugar a una simetría ortorrómbica. Para $1 \leq x \leq 2$ el Sr introducido es suficiente para compensar la diferencia de tamaño entre las capas dando lugar a materiales de simetría tetragonal $I4/mmm$.

Por otro lado, los valores de x para los que se producen estas transiciones de fase, se ven modificados al variar la composición de la subred aniónica. La presencia de vacantes aniónicas va acompañada de la estabilización de Mn^{3+} en un entorno piramidal de base cuadrada.

En la **Tabla II-12** se muestran los valores del factor de tolerancia calculados para la muestra de la serie intermedia ($t_f(i)$). En estas muestras t_f se ha calculado considerando el radio medio del Mn^{n+} estimado a partir de la relación $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ obtenida experimentalmente, de tal manera que $r[\text{Mn}^{n+}] = (1-x) r[\text{Mn}^{4+}(\text{VI})] + xr[\text{Mn}^{3+}(\text{V})]$. Estos valores calculados para la serie intermedia son, como era de esperar, significativamente más bajos que los de la serie oxidada, estabilizándose la fase tetragonal K_2NiF_4 para valores de t bastante alejados del valor ideal de 1. La coexistencia de Mn^{4+} y Mn^{3+} en las capas MnO_{2-y} produce un aumento de la distancia media. En este sentido, la fase con $x=0$, $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.73}$ presenta simetría ortorrómbica, sin embargo, la sustitución de una pequeña proporción de Ca por Sr, $x=0.25$, da lugar a la aparición de una fracción de cristales con simetría $I4/mmm$ que coexisten con cristales ortorrómbicos $Aba2/Abma$. La concentración crítica de Sr para la que se produce la transición de ortorrómbico a tetragonal es menor cuando el material presenta deficiencia aniónica.

Es necesario recordar que en el estudio de DRX (apartado **II.4.2.a**) se observa que en la serie intermedia, la incorporación de vacantes oxígeno a la estructura da lugar a una expansión del eje c mayor que en las fases oxidadas de la misma composición catiónica. Como se observa en la **Figura II-35**, la relación c/a disminuye hasta un valor de $x=0.25$. Cuando la concentración de Sr^{2+} aumenta ($x \geq 0.5$) aumenta la relación c/a , y se compensa la diferencia de tamaño entre las capas AO y MnO_{2-y} mediante una elongación del eje c , estabilizándose fases de simetría tetragonal $I4/mmm$.

II.4.2.b.4. Serie reducida (r): $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0.45 \leq \delta \leq 0.55$)

Como se ha descrito en el apartado **II.3** de este capítulo, la introducción de alrededor de 0.5 vacantes aniónicas por fórmula unidad da lugar, dependiendo de la composición Ca/Sr, a nuevas fases en las que las vacantes oxígeno se encuentran ordenadas. De acuerdo con el estudio realizado por DRX, los materiales con una composición $0 \leq x \leq 0.25$, presentan una estructura tipo $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$, mientras que los materiales de composición $0.5 \leq x \leq 2.0$, presentan una estructura tipo $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$. En esta serie se observa que a medida que aumenta la relación Ca/Sr disminuye la intensidad de los máximos de difracción característicos de una distorsión

monoclínica. La muestra de composición $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3.53}$ es isoestructural con una fase $I4/mmm$ donde las vacantes oxígeno estarían distribuidas al azar.

En este sentido, y con objeto de estudiar las variaciones de composición en ambas subredes se ha realizado un estudio por difracción de electrones y microscopía electrónica de alta resolución.

a) Materiales tipo $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$: $0 \leq x \leq 0.25$

De acuerdo con el estudio realizado por DRX estos materiales presentan una estructura tipo $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$, con una celda ortorrómbica $Bbcm$ y parámetros de red $a = \sqrt{2} a_{214}$, $b = 2\sqrt{2} a_{214}$ y $c = c_{214}$.

Todos los diagramas SAED observados en estos materiales son similares y pueden asignarse a una celda de parámetros $a = 5.304 \text{ \AA}$, $b = 10.04 \text{ \AA}$ y $c = 12.24 \text{ \AA}$ para $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.48}$ y $a = 5.327 \text{ \AA}$, $b = 10.13 \text{ \AA}$ y $c = 12.28 \text{ \AA}$ para $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.49}$.

En la **Figura II-37a** se muestra, a modo de ejemplo, el diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[001]_o$ para la muestra de composición $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.48}$, donde se observan los máximos característicos de la subcelda tetragonal $I4/mmm$ (celda tipo t) y una superestructura de orden 4 a lo largo de la dirección $(110)^*$. Este tipo de superestructura da lugar a una celda ortorrómbica (subíndice o) ya descrita, de G.E. $Bbcm$, tipo $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ ¹⁶. En la **Figura II-37b** se muestra el diagrama SAED correspondiente al mismo eje de zona en otro área del mismo cristal donde se observa claramente la presencia de maclas en el cristal, debido a un giro de 90° en torno al eje c.

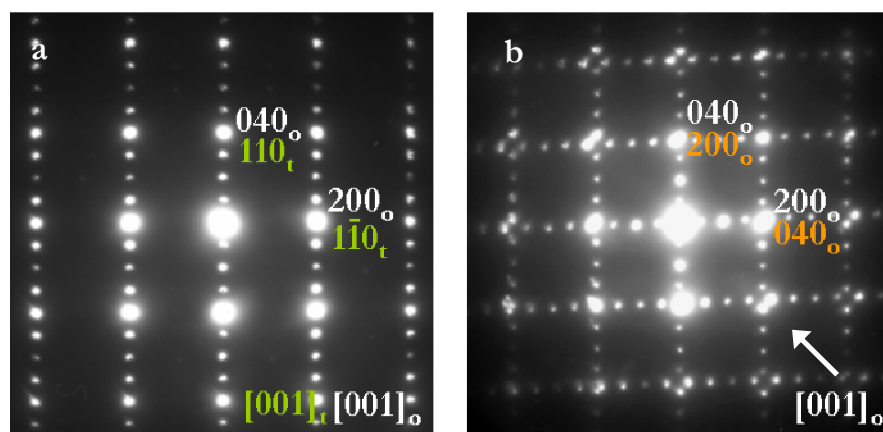


Figura II-37. Diagramas SAED a lo largo del eje de zona $[001]_o$ correspondientes a la muestra de composición $\text{Ca}_2\text{MnO}_{2.48}$ a) zona del cristal sin maclar; b) zona del cristal con maclas debido a un giro de 90° en torno al eje c.

La **Figura II-38a** confirma la presencia de estas maclas. La **Figura II-38b, c y d** corresponden a las TF de todo el cristal (**b**) y de los dos dominios de macla (**c y d**) marcados con 1 y 2 en la imagen de alta resolución. En ambos dominios se observa un material aparentemente bien ordenado de distancias interplanares 10.0 Å y 2.6 Å, correspondientes a los espaciados d_{010} y d_{200} , respectivamente. En la **Figura II-39a** se muestra una ampliación del dominio 1 de la imagen de alta resolución, donde la variación de contrastes observada es la característica de este tipo estructural. La imagen calculada está en buen acuerdo con la experimental para un foco $\Delta f=200$ Å y $\Delta t=60$ Å.

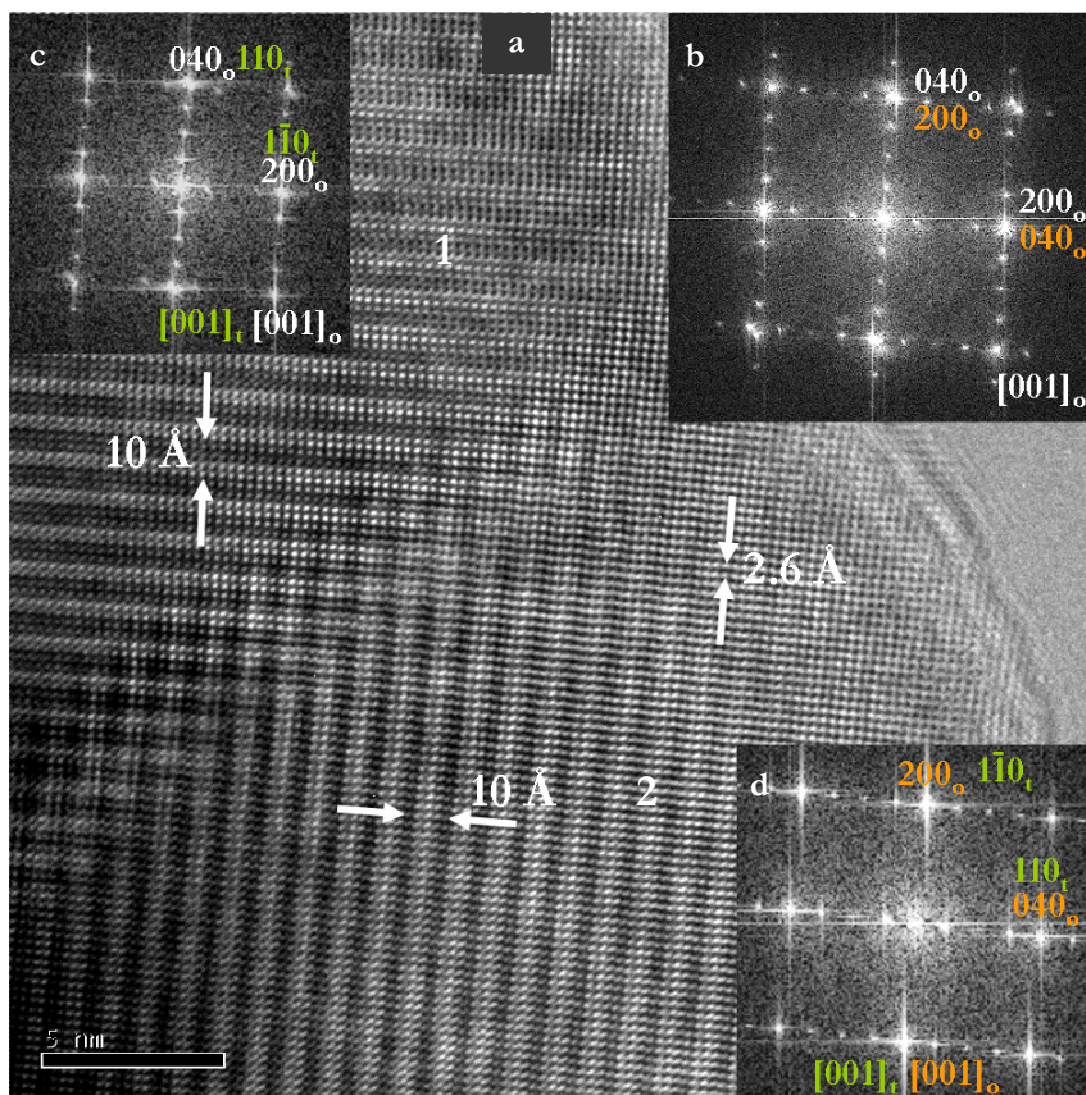


Figura II-38. a) Imagen de alta resolución a lo largo del eje de zona $[001]_o$ correspondiente a la fase $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.48}$ donde se observa una microestructura maclada; b) TF del cristal; c) y d) TF del dominio 1 y 2, respectivamente.

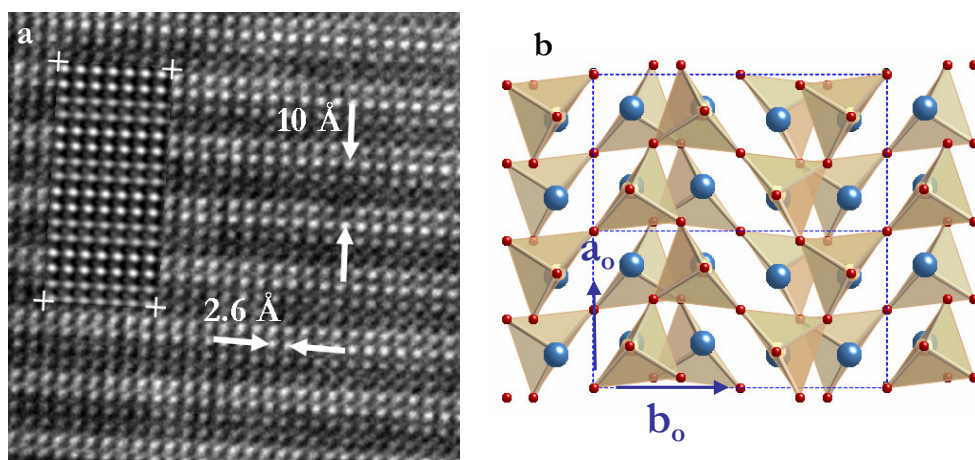


Figura II-39. a) Ampliación del dominio 1 de la imagen de alta resolución (Figura II-38); b) Representación esquemática de la proyección [001] de la estructura $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$.

A partir de la proyección $[001]_o$, el giro en torno a los ejes principales a_o^* y b_o^* da lugar, respectivamente, a las proyecciones $[0\bar{1}2]_o$, $[10\bar{1}]_o$ y $[010]_o$ recogidas en la **Figura II-40**. Las extinciones sistemáticas encontradas en estos diagramas son, de acuerdo con los datos de DRX, propias del G.E. $Bbcm$.

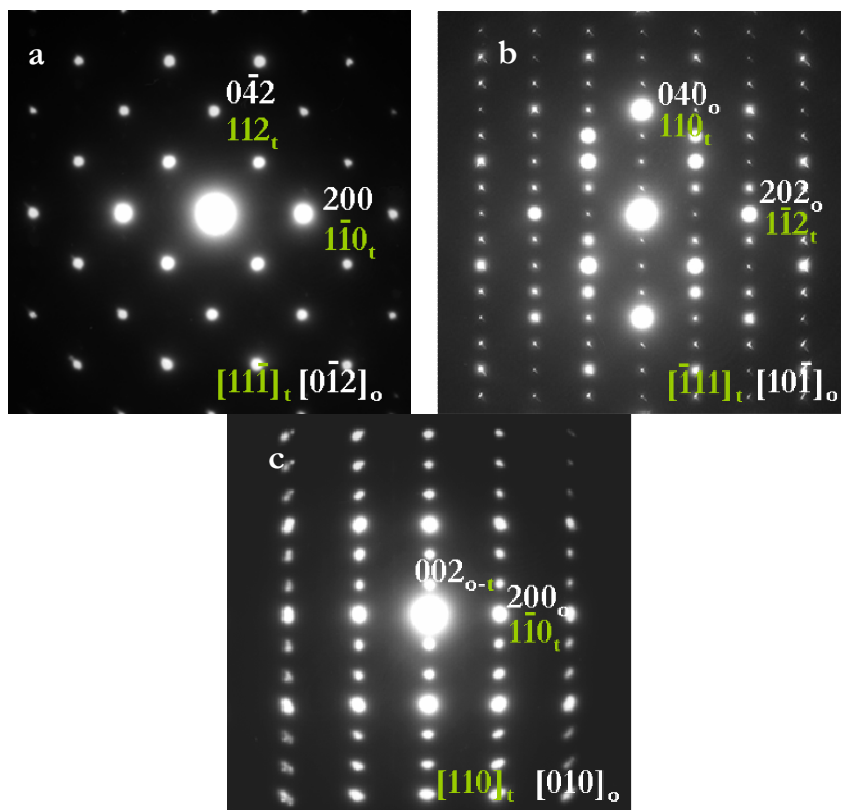


Figura II-40. Diagramas SAED correspondientes al material $\text{Ca}_2\text{MnO}_{2.48}$ a lo largo de los ejes de zona a) $[0\bar{1}2]_o$ y b) $[10\bar{1}]_o$ y c) $[010]_o$.

En la **Figura II-41** se muestra la imagen de alta resolución y su TF correspondiente al diagrama de difracción a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]_o$ donde se observa un cristal aparentemente ordenado con distancias interplanares de 4.8 y 10 Å, correspondientes a los espaciados d_{101} y d_{010} , respectivamente.

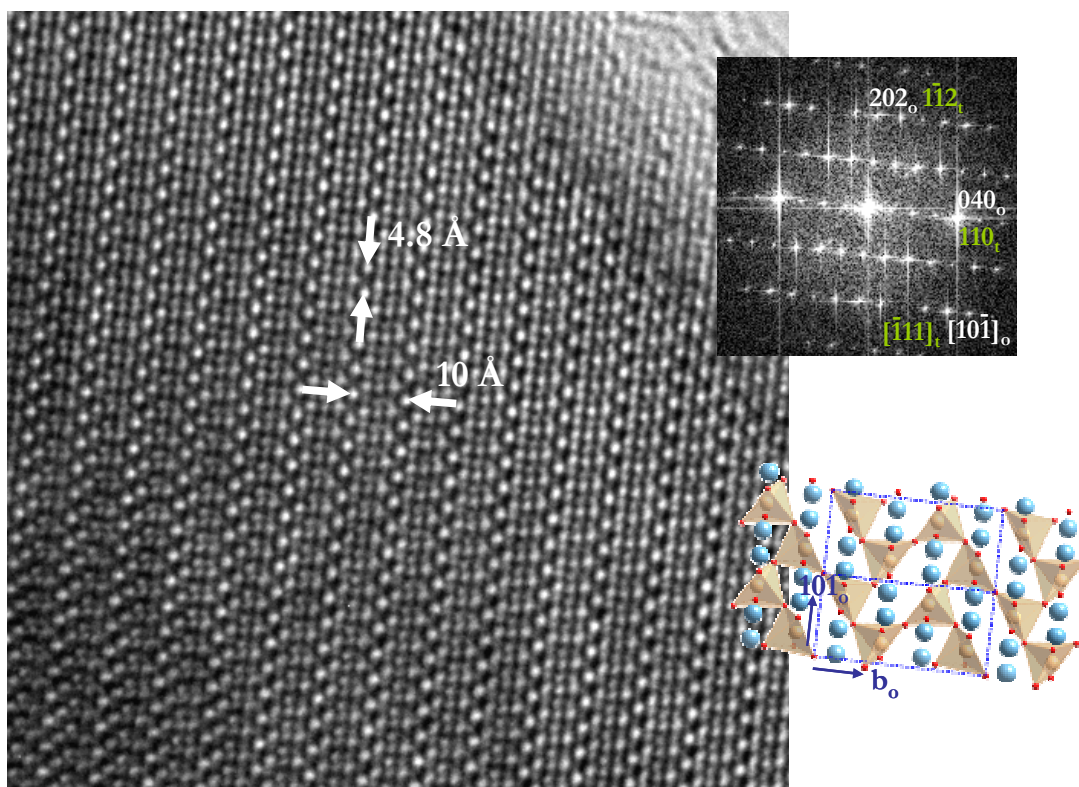


Figura II-41. Imagen de alta resolución correspondiente al material $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.48}$ tomada con el haz incidente paralelo a $[10\bar{1}]_o$, correspondiente TF y representación esquemática de la estructura en la proyección $[10\bar{1}]_o$.

b) Materiales tipo $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$: $0.5 \leq x \leq 2.0$

De acuerdo con los datos de DRX, los óxidos de esta serie reducida (r) de composición $0.5 \leq x \leq 2.0$ son isoestructurales con el tipo $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$. Sin embargo en este margen de composición se observa una disminución en la intensidad de los máximos de difracción característicos de la distorsión monoclinica a medida que aumenta la composición en Ca.

En primer lugar abordaremos el estudio microestructural para la muestra de composición $x=2$, y a continuación estudiaremos las modificaciones microestructurales que se producen en el sistema en función de la composición catiónica.

• $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.55}$ ($x=2$)

El estudio por SAED de este material muestra la existencia de un único tipo de cristales. Los diagramas SAED observados ponen de manifiesto la existencia de una superestructura de la subcelda base $I4/mmm$, originada por el orden de las vacantes aniónicas. La celda unidad resultante tiene simetría monoclinica, G.E $P2_1/c$, y celda unidad $a=6.85$ Å, $b=10.805$ Å, $c=10.805$ Å y $\beta=113.27^\circ$, en buen acuerdo con los datos publicados por Gillie y col.¹⁷ para el óxido $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5+\delta}$.

La relación entre los vectores de la subcelda básica, $I4/mmm$ y los de la nueva supercelda monoclinica es la siguiente:

$$\mathbf{a}_m = \frac{1}{2} (-\mathbf{a}_t - \mathbf{b}_t + \mathbf{c}_t); \mathbf{b}_m = 2(-\mathbf{a}_t + \mathbf{b}_t) \text{ y } \mathbf{c}_m = 2(\mathbf{a}_t + \mathbf{b}_t)$$

de tal manera que el plano tetragonal $(ab)_t$ pasa a ser el plano $(bc)_m$ en la celda monoclinica. La relación entre ambas celdas unidad se esquematiza en la **Figura II-42**.

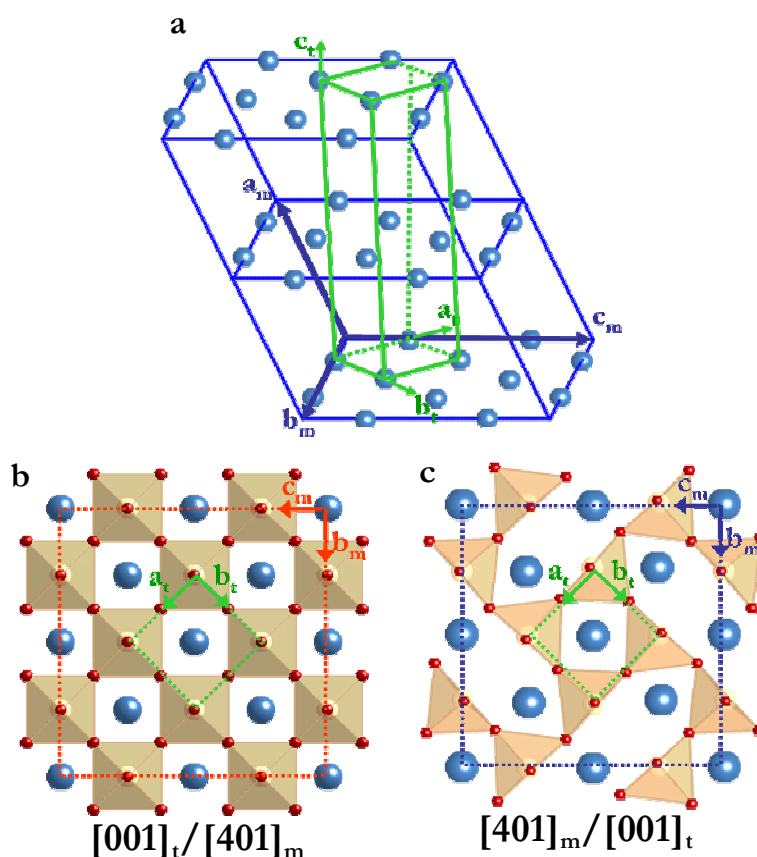


Figura II-42. Representación esquemática de la relación estructural entre la celda tetragonal $I4/mmm$ ($3.8 \text{ Å} \times 12 \text{ Å}$) y celda monoclinica $P2_1/c$ ($6.8 \text{ Å} \times 10.81 \text{ Å} \times 10.81 \text{ Å}$, $\beta=113.27^\circ$); a) Relación entre las celdas unidad (solamente se incluyen los átomos de Mn); b) Esquema de capas MnO_2 de la celda tetragonal en la proyección $[001]_t/[401]_m$ y c) Esquema de capas $\text{MnO}_{1.5}$ de la estructura monoclinica en la proyección $[401]_m/[001]_t$.

Con el fin de facilitar la visualización y relación entre ambas celdas, los diagramas de difracción de electrones han sido indexados en base a la subestructura $I4/mmm$ tipo K_2NiF_4 y a la nueva celda monoclinica. En este sentido, la relación entre las celdas recíprocas, puede expresarse matricialmente de la forma siguiente:

$$\begin{pmatrix} a_m \\ b_m \\ c_m \end{pmatrix}^* = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1/2 \\ 1/4 & 1/4 & 0 \\ 1/4 & -1/4 & 1/2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_t \\ b_t \\ c_t \end{pmatrix}^* \quad \text{Ec. II-1}$$

$$a_m = [001]_t; b_m = 1/4 [110]_t; c_m = 1/4 [1\bar{1}2]_t$$

La **Figura II-43a** y **b** muestra los diagramas SAED a lo largo del eje de zona $[001]_t/[401]_m$. Los máximos de difracción más intensos corresponden a la subcelda tetragonal, y además, se pueden observar máximos de superestructura de orden 4 a lo largo de la dirección $(110)_t^*$. En la **Figura II-43b** se muestra el mismo eje de zona en otro área del cristal donde se observan las características típicas de un material maclado debido a un giro de 90° en torno a la dirección $[001]_t/[401]_m$.

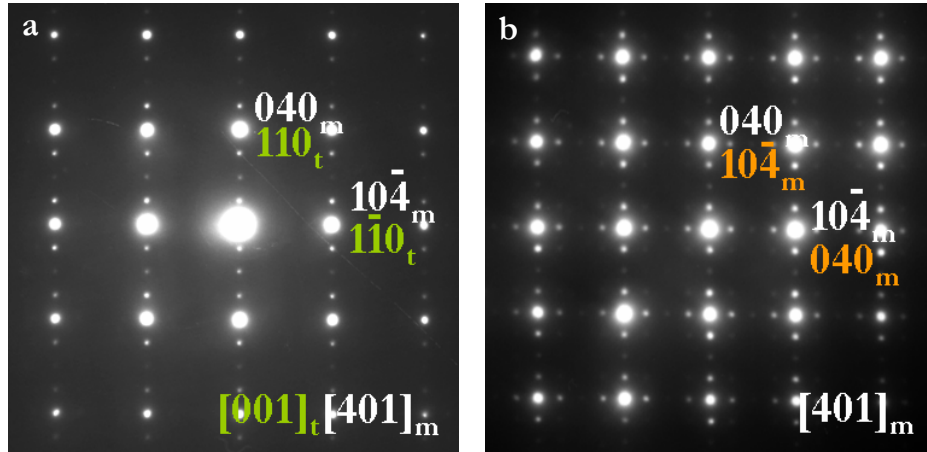


Figura II-43. Diagramas SAED correspondientes al óxido $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.55}$ a lo largo del eje de zona $[001]_t$, $[401]_m$, en diferentes zonas de un mismo cristal a) seleccionando un dominio único y b) zona con dos dominios a 90° .

La **Figura II-44a** muestra una micrografía electrónica a lo largo del eje de zona $[001]_t/[401]_m$ en la que se observa la microestructura en dominios de este material. Estos dominios (marcados en la micrografía) se extienden a lo largo de unas pocas celdas unidad. Debido al pequeño tamaño de los dominios resulta imposible en muchos casos seleccionar una zona del cristal con una única orientación cristalina.

En la **Figura II-44b** se muestra una zona ampliada de este cristal donde se observan microdominios girados entre sí 90° y distancias interplanares de 10.8 y 2.7 Å, correspondientes a los espaciados $d(010)_m$ y $d(10\bar{4})_m$, respectivamente.

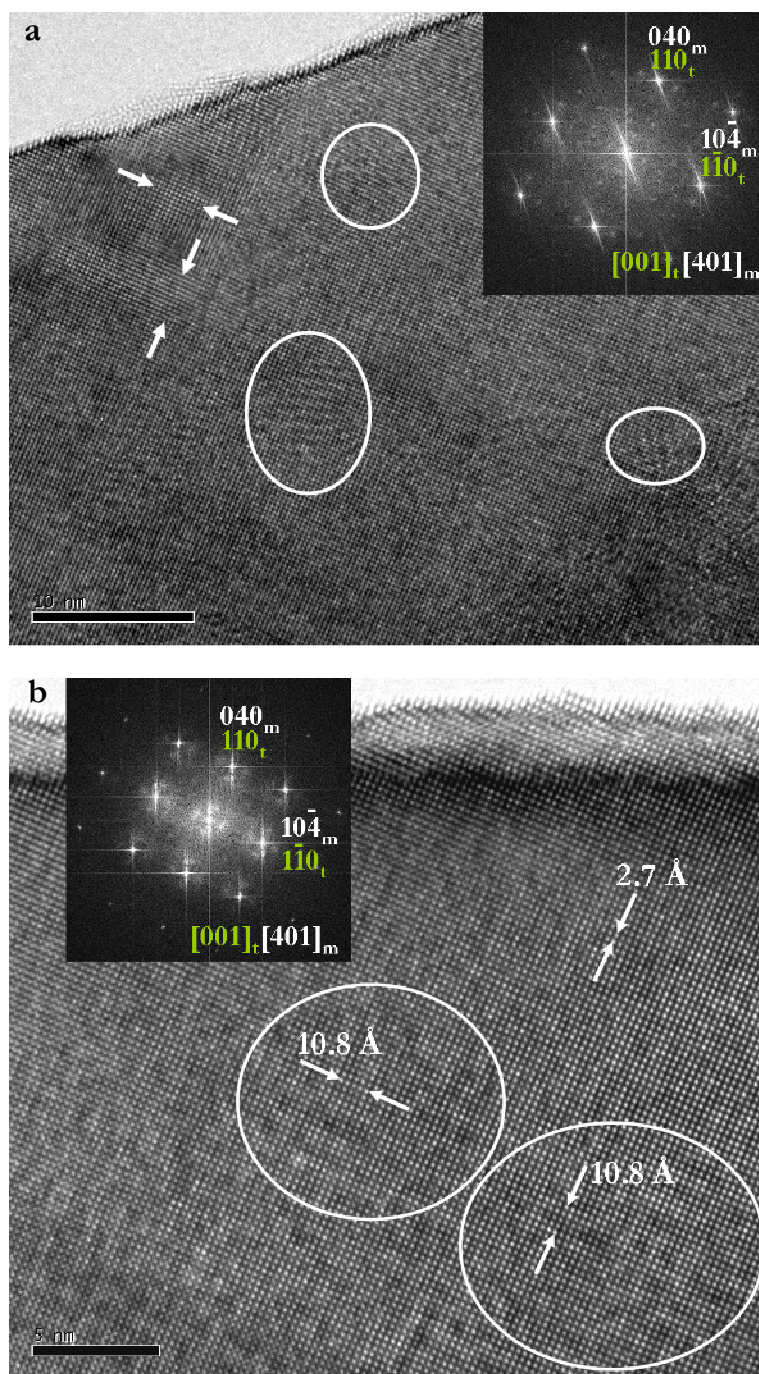


Figura II-44. a) Imagen de alta resolución y TF correspondientes al material $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.55}$ a lo largo del eje de zona $[001]_t/[401]_m$; b) Ampliación de la imagen.

La **Figura II-45** muestra los diagramas de difracción de electrones que se obtienen cuando se gira el cristal en torno a las direcciones $(110)_t/b_m^*$ (**Figura II-45b y c**) y $(1\bar{1}0)_t/(10\bar{4})_m$ (**Figura II-45d y e**). En dicha figura se observa cómo debido a las condiciones de extinción del G.E. $P2_1/c$, los diagramas que se obtienen son diferentes según se gire una dirección recíproca u otra.

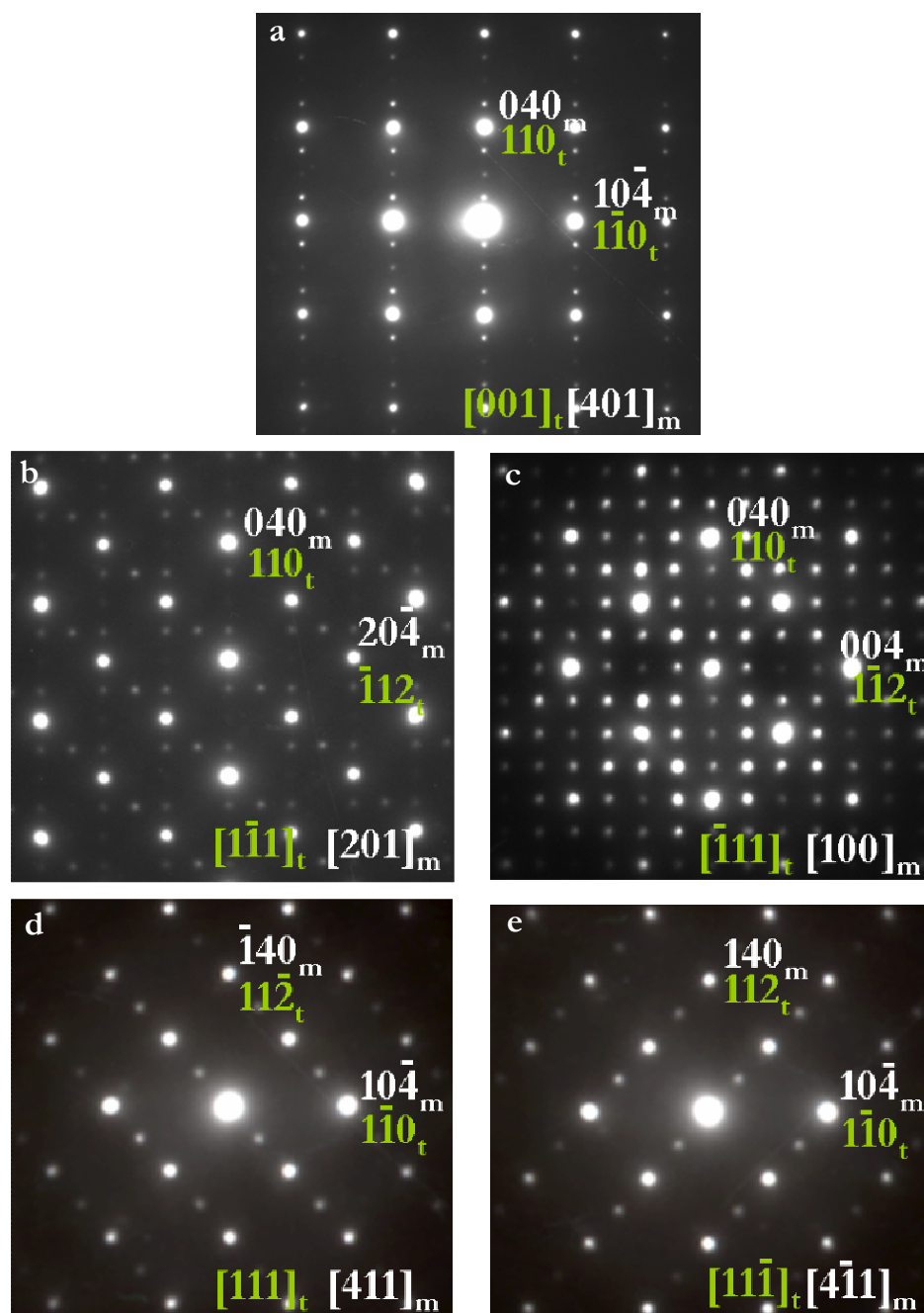


Figura II-45. Diagramas SAED correspondientes al óxido $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.55}$ a lo largo de los ejes de zona a) $[001]_t/[401]_m$ b) $[1\bar{1}1]_t/[201]_m$ c) $[\bar{1}11]_t/[100]_m$ d) $[111]_t/[411]_m$ y e) $[11\bar{1}]_t/[4\bar{1}1]_m$.

En la **Figura II-46** se muestra la imagen de alta resolución tomada con el haz incidente paralelo a la dirección $[100]_m$, y su correspondiente TF. Se observa un material aparentemente ordenado con distancias interplanares de 10.8 y 10 Å correspondientes a los espaciados d_{010} y d_{001} monoclinicos, respectivamente. Con el fin de observar mejor la periodicidad (superestructuras de orden 4 de la subcelda $I4/mmm$) se han realizado perfiles de intensidad en ambas direcciones que se muestran en la figura.

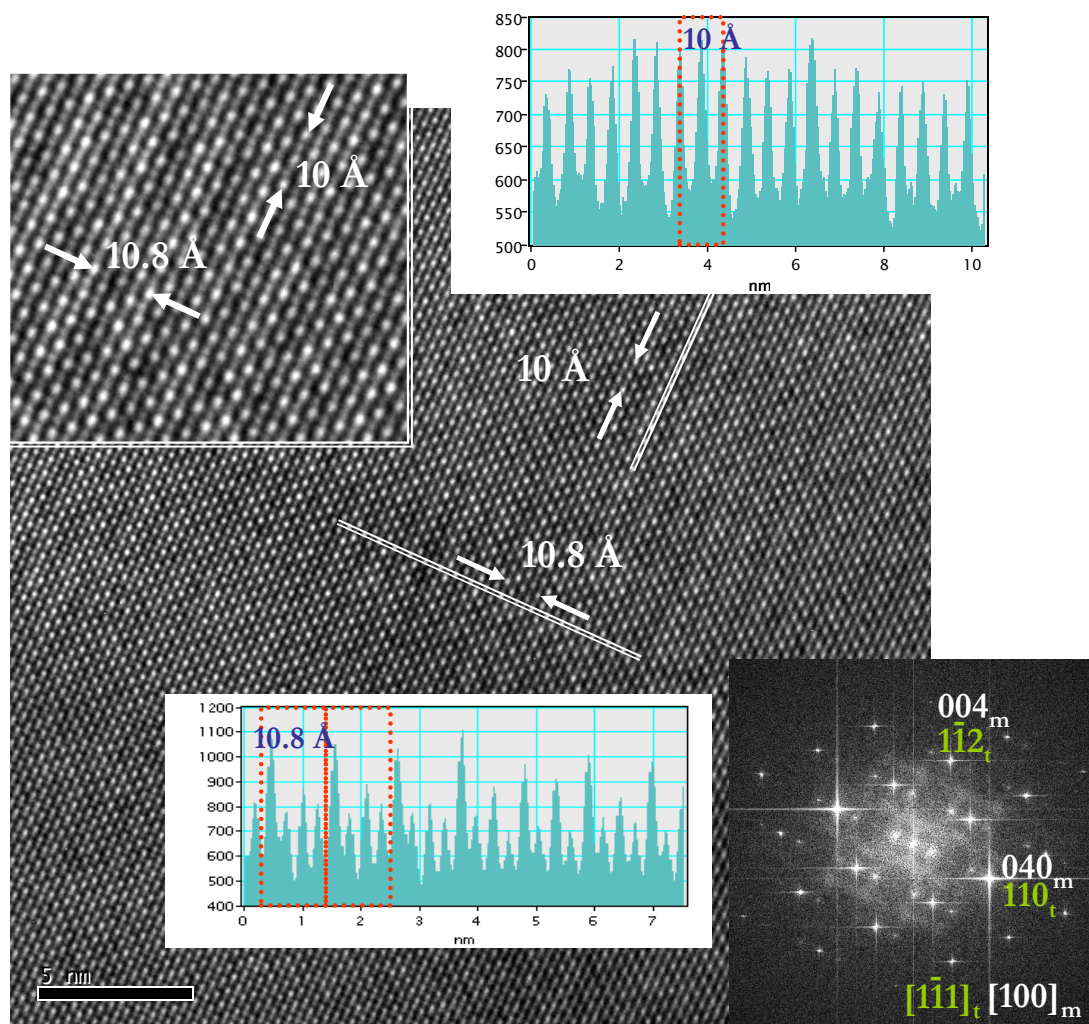


Figura II-46. Imagen de alta resolución correspondiente al material $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.55}$ a lo largo del eje de zona $[100]_m$, y correspondiente TF.

La **Figura II-47** muestra el diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[010]_t/[01\bar{1}]_m$. Se observan los máximos más intensos correspondientes a la subcelda tetragonal y un conjunto de máximos extra doblando las direcciones $[10\bar{1}]_t^*$ y $[101]_t^*$. Sin embargo, la

distribución de la intensidad es claramente diferente a lo largo de estas direcciones, lo que parece ser indicativo de la presencia de maclas en el cristal. Este diagrama puede interpretarse como la superposición de dos dominios correspondientes a los ejes de zona $[01\bar{1}]_m$ y $[0\bar{1}1]_m$ girados 180° , uno respecto al otro, en torno al eje b^* tetragonal (esquema en **Figura II-47b**).

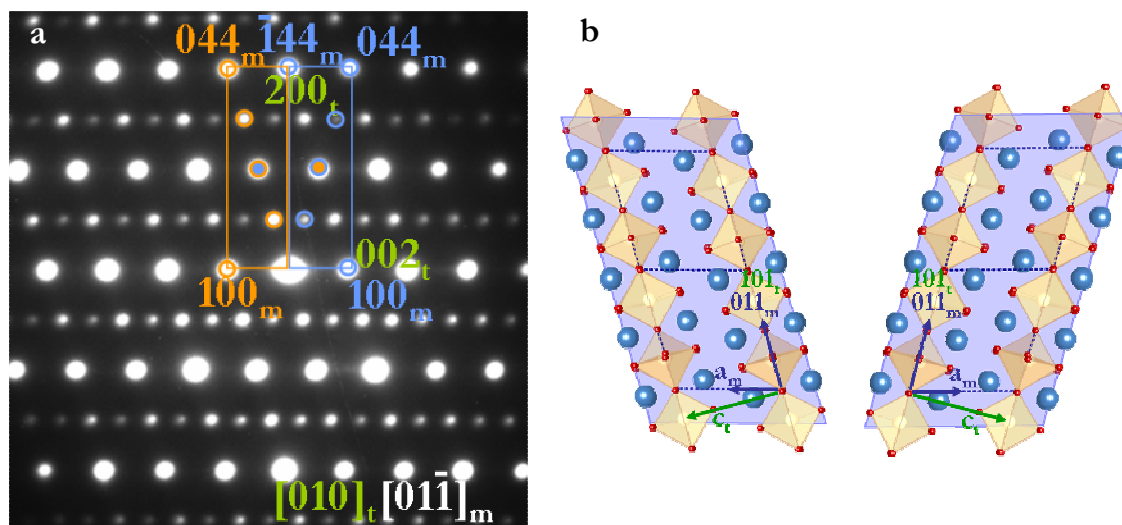


Figura II-47. a) Diagrama SAED correspondiente al eje de zona $[01\bar{1}]_m$ donde se observan los máximos de difracción correspondientes a dos dominios, para la fase $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.55}$ y b) Representación estructural de la proyección de los dos dominios que se superponen.

A partir la proyección $[01\bar{1}]_m$ y girando 45° en torno al eje a^* monoclinico se observa el diagrama SAED correspondiente al eje de zona $[110]_t/[001]_m$ que se muestra en la **Figura II-48**. En este diagrama se observan los máximos más intensos correspondientes a la subcelda tetragonal y unos máximos de intensidad muy débil que doblan las direcciones $[1\bar{1}0]_t/[10\bar{4}]_m$ y $[1\bar{1}2]_t/[004]_m$. Este diagrama de difracción puede interpretarse como debido a la superposición de los correspondientes a los ejes de zona $[001]_m$ y $[010]_m$.

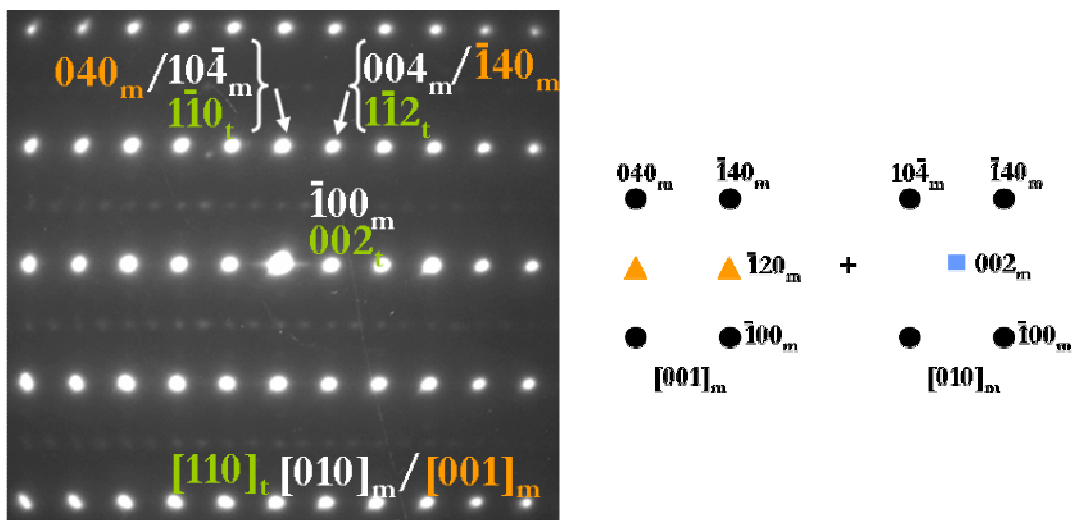


Figura II-48. Diagrama SAED correspondiente al material $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.55}$ a lo largo del eje de zona $[110]_t/[001]_m$. Este diagrama puede interpretarse como la superposición de los correspondientes a los ejes de zona $[001]_m$ y $[010]_m$.

- **Materiales con $0.5 \leq x \leq 2$**

De acuerdo con la información suministrada por DRX, al aumentar la concentración de Ca^{2+} en el sistema, se mantiene la estructura tipo $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$ hasta un valor límite en la composición de $x=0.5$, es decir $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3.53}$.

Los diagramas SAED observados en estos materiales son similares y pueden asignarse, de acuerdo con los datos de DRX a una celda de simetría monoclinica. Aunque se mantienen las características microestructurales, previamente descritas para el $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.55}$, se aprecian sin embargo ciertas diferencias a medida que aumenta la relación Ca/Sr . Por un lado, la intensidad de las reflexiones de superestructura de la subcelda tipo K_2NiF_4 disminuye a medida que disminuye la concentración en Sr. Además, la presencia de maclas en la muestra $x=2$ generadas por la pérdida de elementos de simetría (planos de deslizamiento y eje de orden 4) respecto a la $I4/mmm$ se mantienen, observándose una microestructura en dominios, siendo éstos de menor tamaño en las muestras con mayor concentración de Ca.

En la **Figura II-49a** se muestra, a modo de ejemplo, el diagrama SAED para $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{3.45}$, a lo largo del eje de zona $[001]_t/[401]_m$. Se observan las características típicas de un material maclado resultado de la superposición de los dominios correspondientes a los ejes de zona $[401]_m$ y $[\bar{4}01]_m$.

En la **Figura II-49b** y **c** se muestra los giros en torno a las direcciones principales $(1\bar{1}0)_t^*$ y $(110)_t^*$, respectivamente.

En este caso, y debido al reducido tamaño de los dominios, no es posible girar en torno a un eje único, y por lo tanto aislarlos. Los diagramas SAED que se muestran en la **Figura II-49b** y **c** pueden interpretarse como la superposición de tres dominios que se indican al pie de la figura. Se observan, además, diferentes intensidades de las reflexiones dependiendo del dominio mayoritario en cada caso.

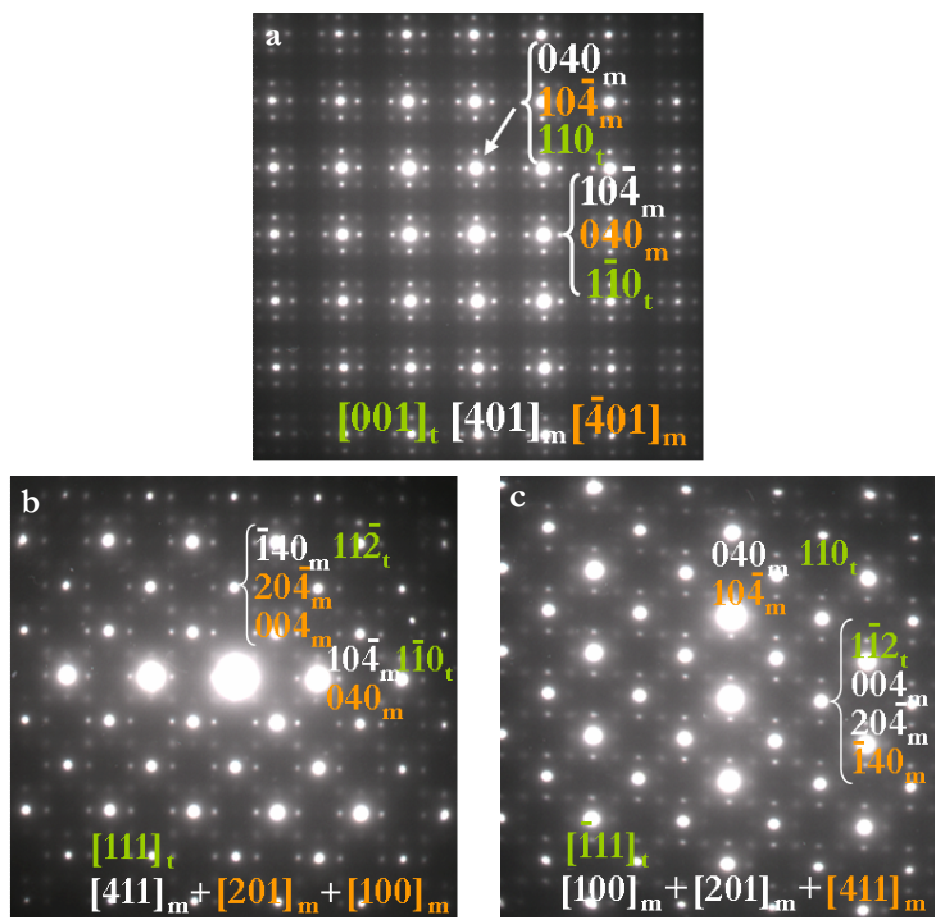


Figura II-49. Diagramas SAED correspondientes al óxido $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{3.45}$ ($x=1.5$) a lo largo del eje de zona a) $[001]_t/[401]_m$; b) $[111]_t/[411]_m$; y c) $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_t/[100]_m$.

La muestra de composición $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3.53}$, $x=0.5$, es el límite composicional en el que las muestras presentan estructura tipo $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$. El diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[001]_t/[401]_m$ se muestra en la **Figura II-50** donde se sigue observando la microestructura en dominios, así como los máximos de superestructura correspondientes a la celda monoclinica, con una intensidad más débil.

El giro en torno a las direcciones $(110)_t^*$ y $(1\bar{1}0)_t^*$, se muestra en los diagramas SAED de la **Figura II-50b** y **c**, respectivamente. Se observan todavía, aunque muy débilmente, las reflexiones características de una celda monoclinica que son reminiscentes del orden a largo alcance de las vacantes aniónicas.

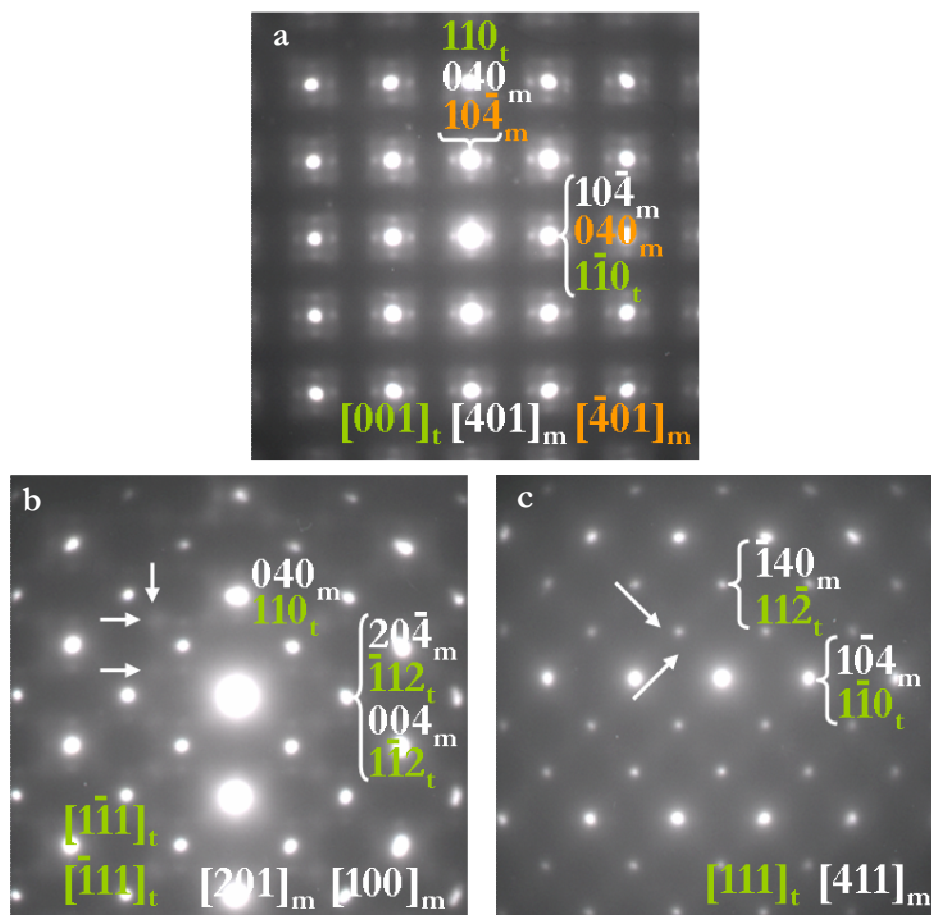


Figura II-50. Diagrama SAED correspondiente a la muestra $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3.53}$ a lo largo de los ejes de zona a) $[001]_t/[401]_m$ b) $[-111]_t/[100]_m$ y c) $[111]_t/[411]_m$

En la **Figura II-51a** y **b** se muestran los diagramas SAED correspondientes a los ejes de zona $[110]_t/[010]_m$ y $[010]_t/[01\bar{1}]_m$, respectivamente. Nuevamente, los máximos más intensos corresponden a la subcelda tetragonal aunque se aprecia (indicado con flechas en el diagrama) difracción difusa paralela a la dirección $[001]_t/[100]_m$, que podría corresponder a las características estructurales ya explicadas en el $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.55}$.

A la vista de estos resultados, podríamos decir que la muestra de composición $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3.53}$, presenta unas características microestructurales intermedias entre el tipo $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ y $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$.

En los diagramas SAED obtenidos para esta muestra, los máximos de difracción más intensos se han referido a la subcelda $I4/mmm$ (tipo K_2NiF_4), sin embargo, las características estructurales de estos diagramas también corresponden a los descritos para el tipo estructural $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$, donde las vacantes oxígeno se encuentran ordenadas en el plano (ab) de la estructura. La **Figura II-52** muestra un esquema de los diagramas SAED más característicos obtenidos para las celdas $I4/mmm$ (tipo K_2NiF_4), $Bbcm$ (tipo $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$) y tipo $P2_1/c$ (tipo $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$).

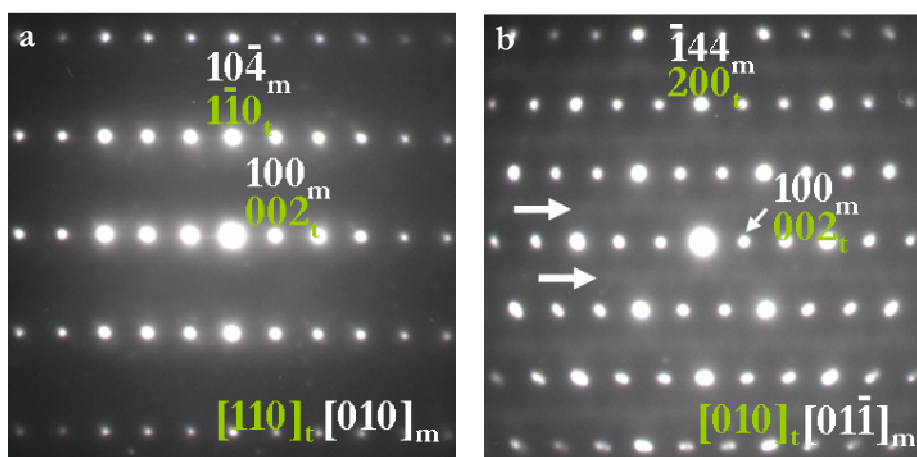


Figura II-51. Diagramas SAED correspondientes a la muestra $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3.53}$ a lo largo de los ejes de zona a) $[110]_t/[010]_m$ y b) $[010]_t/[01-1]_m$.

A la vista de estos resultados puede concluirse que en el sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0.45 \leq \delta \leq 0.55$) pueden estabilizarse dos disoluciones sólidas tipo $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ y $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$ que son estables en el margen de composición $0 \leq x \leq 0.25$ para el primer caso y $1.5 \leq x \leq 1$, en el segundo. Sin embargo, para los valores intermedios de x puede estabilizarse una fase media $I4/mmm$ en la que intercrecen desordenadamente fases con los tipos estructurales $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ y $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$.

En el sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ se ha aislado un nuevo tipo estructural de simetría ortorrómbica y celda $a = \sqrt{2} a_t$, $c = c_t$ en el margen de composición $0.25 \leq x \leq 1$ para $\delta = 0$ y $0 \leq x \leq 0.25$ para $\delta = 0.25$. El resto de las composiciones, con $0 \leq x \leq 0.25$, exceptuando $x = 0$,

presentan una estructura tipo K_2NiF_4 (tipo T), donde las vacantes oxígeno (en la serie intermedia) se encuentran distribuidas al azar en los planos $\text{MnO}_{2-\delta}$.

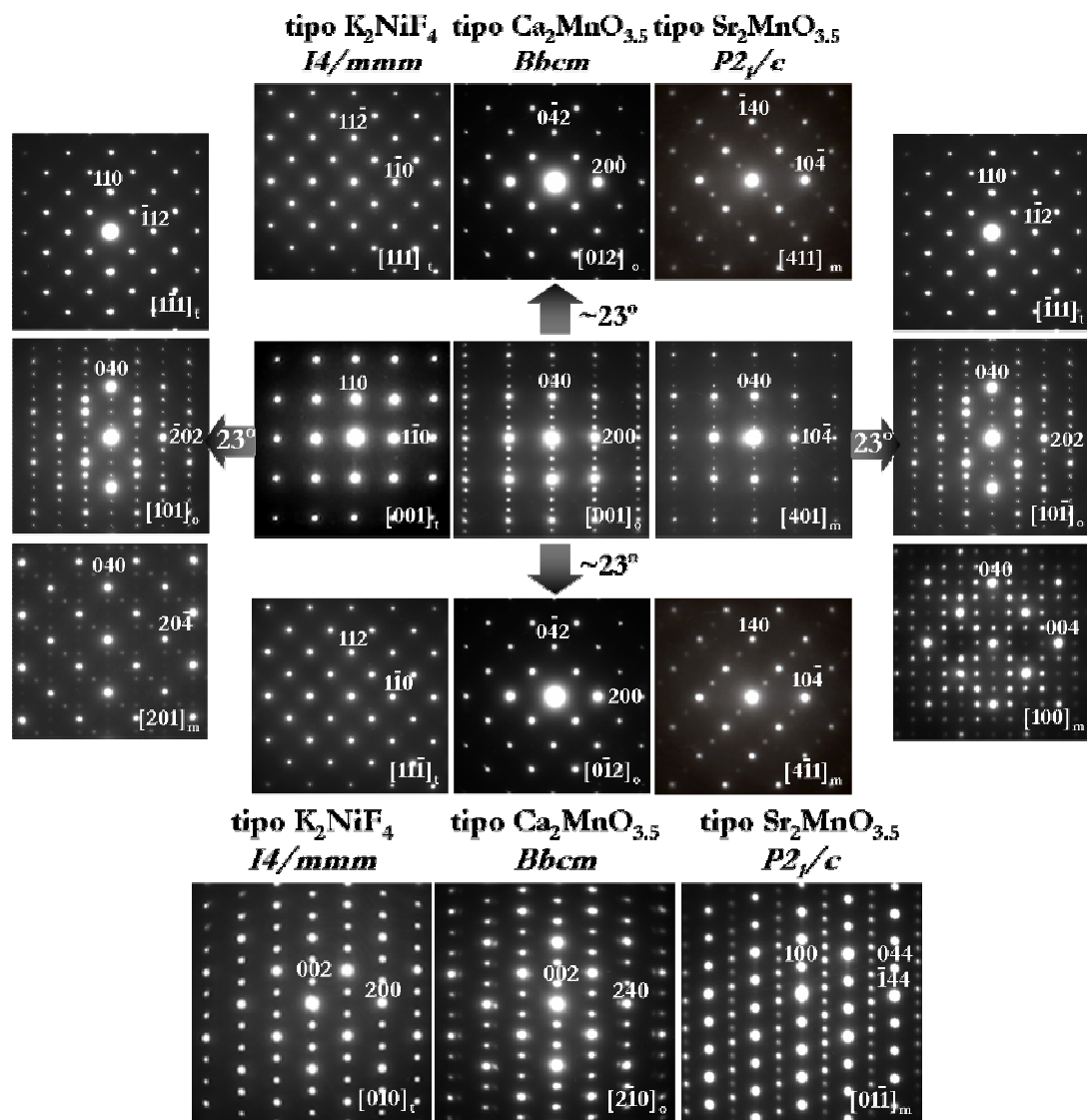


Figura II-52. Esquema de los diagramas SAED más característicos correspondientes a una celda estructural tipo K_2NiF_4 ($I4/mmm$), tipo $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ ($Bbcm$) y $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$ (tipo $P2_1/c$).

II.4.3. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

II.4.3.a. Serie oxidada (o): $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0.0 \leq \delta \leq 0.03$)

La relación catiónica Ca/Sr provoca variaciones estructurales que, a su vez, parecen influir en sus propiedades magnéticas. Efectivamente, la **Figura II-53a** muestra la variación de la magnetización con la temperatura, FC y ZFC, representadas con línea continua y discontinua, respectivamente, para las muestras de la serie oxidada $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$. La

magnetización se ha medido en el intervalo de temperatura 5-400 K a un campo de 1000 Oe. La ampliación de la figura (**Figura II-53b**) muestra, para los materiales de composición $x=0$ -0.5, la presencia de un máximo de magnetización, a temperaturas inferiores a 125 K, que puede asociarse a la presencia de orden AFM 3D, de acuerdo con lo publicado por MacChesney y col.²⁶ La pequeña irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC, en estos materiales, disminuye a medida que aumenta el contenido en Sr de las muestras.

Sin embargo, a altas temperaturas, $T > 150$ K (**Figura II-53c**), los datos de magnetización no se ajustan a la ley de Curie-Weiss, observándose para todas las muestras un máximo en la magnetización, de gran anchura, característico de interacciones de baja dimensionalidad, debido a acoplamiento AFM de los Mn^{4+} en las capas MnO_2 ¹⁰.

En la **Tabla II-13** se muestran los valores de la temperatura de orden AFM 2D, estimados a partir de $\partial M / \partial T = 0$, así como la T_N (orden 3D) para todas las muestras medidas.

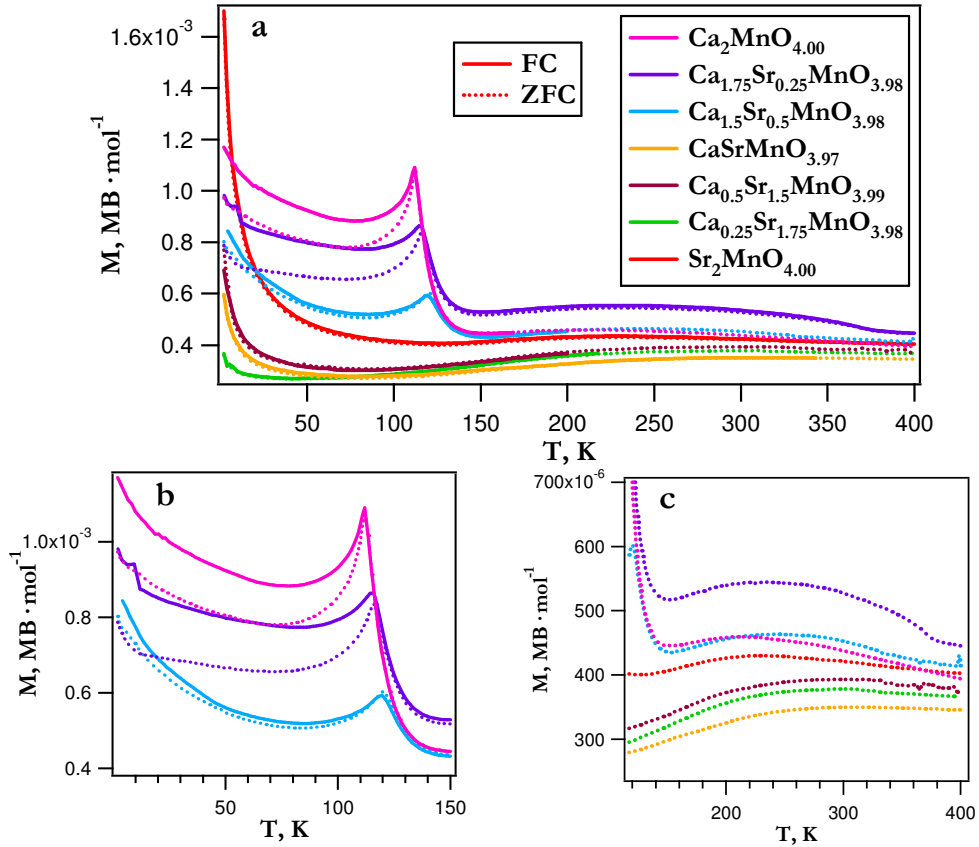


Figura II-53. Curvas de magnetización frente a la temperatura a $H=1000$ Oe para las muestras $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ de la serie oxidada; b) ampliación de la zona de baja temperatura para las muestras de composición $x=0$ -0.5; c) ampliación de la zona de alta temperatura.

²⁶ J. B. MacChesney, H. J. Williams, J. F. Potter, R. C. Sherwood, *Phys. Rev.* 164 (1967) 779.

Tabla II-13. Valores de la temperatura de orden AFM 3D (TN) y 2D para las muestras de la serie (o): $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$

Fase	x	max (2D), K	T _{Néel} (3D), K
$\text{Ca}_2\text{MnO}_{4.00}$	0	209	114.89
$\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.98}$	0.25	225.5	118.87
$\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3.99}$	0.5	231	123.95
$\text{CaSrMnO}_{3.97}$	1	315	-
$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{3.98}$	1.5	306	-
$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{MnO}_{3.98}$	1.75	290.5	-
$\text{Sr}_2\text{MnO}_{4.00}$	2	226.5	-

- Interacciones 2D

La **Figura II-54** muestra la variación del máximo de susceptibilidad correspondiente a las interacciones 2D, y de los parámetros de celda en función de la composición en Sr de las muestras. En la gráfica se observan claramente dos tendencias dependiendo de la composición catiónica de los materiales:

- Para composiciones ricas en Sr, $1 \leq x \leq 2$ se observa una disminución de la temperatura del máximo 2D al aumentar el contenido en Sr, obteniéndose un valor de 226.5 K para la muestra Sr_2MnO_4 . Esta variación está relacionada con la distancia media entre los iones magnéticos dentro de los planos MnO_2 de la estructura tipo T, K_2NiF_4 . El parámetro a , aumenta con el contenido en Sr y afecta a las interacciones bidimensionales en mayor medida que el parámetro c , ya que este tipo de interacciones se producen entre iones magnéticos dentro de la capa. Al aumentar x , aumenta la distancia media Mn-O-Mn debilitándose las interacciones de superintercambio y disminuyendo la temperatura de orden. A partir de los datos obtenidos por DRX (**Tabla II-4**) la relación a/c en función de x permite estudiar como varía la temperatura del máximo 2D en función de las distancias relativas entre las capas.

- En el resto de las composiciones $0 \leq x \leq 0.5$, a medida que aumenta la composición en Ca, se produce una disminución de la temperatura de la transición, contrariamente a lo que sucede en las fases con mayor composición en Sr, y en contra de lo que se esperaría, si se considerara únicamente las distancias Mn-O, que disminuyen progresivamente al introducir Ca (**Figura II-54**, **Tabla II-13**). Esta disminución de la temperatura del máximo 2D estará influida por dos factores:

1.-Por un lado, el cambio de simetría que se produce en estas fases. Como se ha visto anteriormente, las muestras de composición $x=0.5$ y $x=0.25$ presentan distorsión ortorrómbica, mientras que en $x=0$ hemos observado la presencia de dos fases, una ortorrómbica ($Aba2/Abma$), y otra fase con GE $I4_1/acd$. Los ángulos Mn-O1-Mn en estas estructuras son para $x=0$: 162.7° ; $x=0.25$: 171° , y para $x=0.5$: 168.40° , es decir, menores de 180° que corresponde a una estructura tipo K_2NiF_4 ($I4/mmm$), desfavoreciendo así las interacciones magnéticas a través de oxígeno en los planos dentro de una capa.

2.-Por otro lado, como se muestra en la **Figura II-54**, la tendencia en esta relación se invierte para estas fases, ya que el cambio de simetría viene acompañado de una mayor expansión del eje a respecto de c . Esta expansión del parámetro a se refleja en un aumento de la distancia entre iones magnéticos debilitando las interacciones magnéticas en el plano y disminuyendo la temperatura de orden.

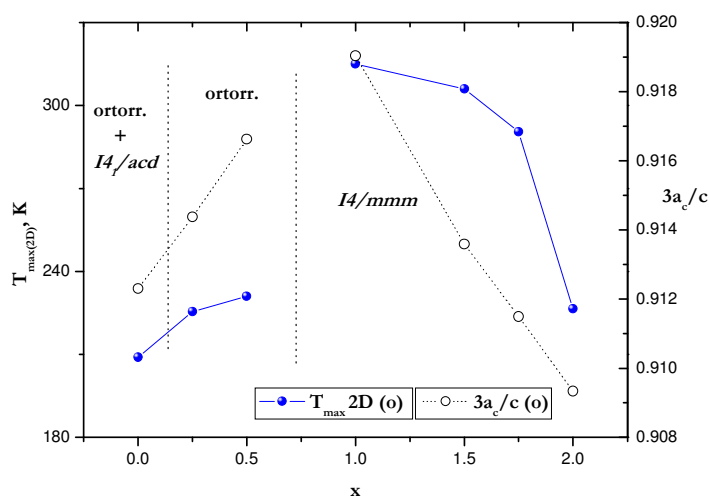


Figura II-54. a) Variación de la temperatura del máximo de magnetización correspondiente a la interacción bidimensional ($T_{\text{max}(2D)}$) y de la relación de parámetros estructurales $3a_c/c$ en función de la composición, en las fases oxidadas del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$.

• Interacciones 3D

Además de estas interacciones bidimensionales para $x=0, 0.25$ y 0.5 , se observa un máximo en la magnetización a temperaturas inferiores a 125 K, cuyo valor aumenta al aumentar la composición en Sr (**Figura II-55**, **Tabla II-13**). Se asocia a interacciones AFM de carácter tridimensional descritas por MacChesney y col.²⁶ para el Ca_2MnO_4 .

Nuevamente, si se considera únicamente la variación de los parámetros de red a y c , con la composición, debería esperarse una disminución de la temperatura de Néel al aumentar x , y por tanto, aumentar los parámetros de red. Sin embargo, como sucedía en las interacciones de carácter bidimensional, tanto la distorsión estructural, que influye en los ángulos implicado en las interacciones magnéticas, como las variaciones de la relación de parámetros $3a/c$ (**Figura II-54**), explican dicha variación de la temperatura de la interacción.

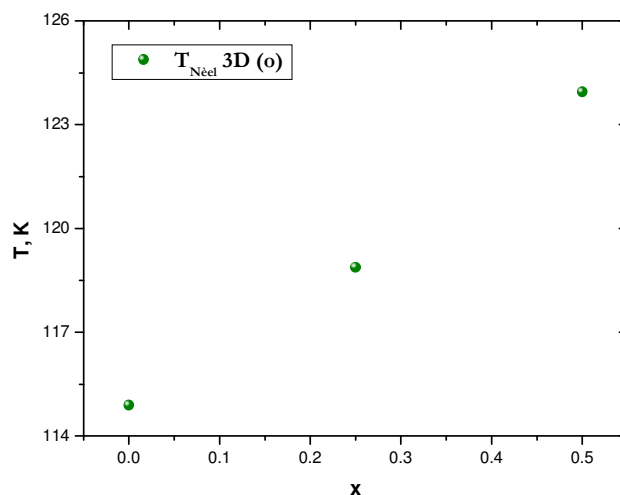


Figura II-55. Variación de la temperatura de Néel para la interacción tridimensional observada en las serie de fase oxidadas del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$.

El hecho de que estas interacciones de carácter tridimensional no se observen en las fases de mayor contenido en Sr, es debido a que la separación entre las láminas MnO_2 es demasiado grande para permitir interacciones entre los cationes magnéticos. El aumento de los parámetros de red con la composición en Sr, así como el aumento de simetría de la celda, favorecen el carácter bidimensional de las interacciones magnéticas en estos óxidos.

Por otro lado, en las composiciones con menor contenido en Sr, $0 \leq x \leq 0.5$, además de las interacciones tridimensionales, se observa una irreversibilidad entre las curvas de ZFC y FC a temperaturas inferiores a la temperatura de Néel: (**Figura II-53b**). Esta anomalía puede ser debida a una componente FM, por interacciones de tipo Dzyaloshinsky-Moriya (D-M)^{27,28}, en buen acuerdo con el trabajo publicado por Tezuka y col.¹⁹, para la muestra de composición Ca_2MnO_4 y $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_4$. Estos autores sugieren que esta componente FM se genera

²⁷ I. Dzyaloshinsky, *J. Phys. Chem. Solids*, 4 (1958) 241-255.

²⁸ T. Moriya, *Phys. Rev.* **120** (1960) 91.

debido a una pérdida de elementos de simetría de la estructura tipo $I4_1/acd$ respecto a la estructura tipo $I4/mmm$.

En este sentido, es necesario recordar que estos materiales de composición $x=0$, 0.25 y 0.5 presentan estructura $I4_1/acd$ ($x=0$) y tipo $Aba2$ ($x=0.25$ y 0.50). Además, teniendo en cuenta que estos óxidos tienen la subred aniónica completa, y por tanto no hay Mn^{3+} , no se espera una contribución de interacciones de doble intercambio que pueda dar lugar a una componente FM. La pérdida del centro de inversión en los grupos espaciales $I4_1/acd$ y tipo $Aba2$ hace posible la existencia de interacciones D-M entre los Mn situados en las posiciones cristalográficas 8a y 4b, respectivamente.

II.4.3.b. Serie intermedia (i): $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0.20 \leq \delta \leq 0.28$)

La generación de alrededor de un 25% de vacantes aniónicas viene acompañada de la estabilización de un 50% Mn^{3+} que se encuentra en un entorno de coordinación de pirámide de base cuadrada. Esta disminución del número de coordinación del Mn, y por lo tanto del número de enlaces Mn-O, hace que las interacciones magnéticas que se producen a través de oxígeno se vean desfavorecidas lo que provocará una disminución de éstas respecto a las que presentan los materiales con la subred aniónica completa. Además, la presencia de Mn en dos estados de oxidación ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) favorece las interacciones de doble intercambio $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{3+}$ que no presentan los materiales de la serie (o) o de la serie (r).

La **Figura II-56a** muestra la variación de la magnetización con la temperatura FC y ZFC representados con línea continua y discontinua, respectivamente. La medida se ha realizado en el intervalo de temperatura 5-400 K a un campo de 1000 Oe. En la figura se observa la presencia de un máximo de magnetización, de gran anchura, en la zona de altas temperaturas ($T > 150$ K), característico de compuestos laminares y que corresponde, como hemos descrito, a interacciones magnéticas 2D en los planos MnO_{2-x} . El apilamiento de estas capas de forma no coherente a lo largo del eje c daría lugar a estos máximos. En la ampliación de la figura se observa, a baja temperatura, un gran aumento de la magnetización que alcanza un máximo en la curva ZFC, para todas las composiciones, a $T < 20$ K (**Figura II-56b**). Esta anomalía podría ser atribuida a un comportamiento tipo vidrio de spin. En la **Tabla II-14** se recogen los valores de las temperaturas de este máximo de la magnetización en ZFC, a baja temperatura, así como la temperatura de orden AFM 2D ($T_{\text{max}(2D)}$) para todas las muestras del sistema.

Cabe pensar que, debido a la existencia de $\sim 50\%$ $\text{Mn}^{3+}/\sim 50\%$ Mn^{4+} en todas estas muestras, este máximo de magnetización a baja temperatura sea debido a una componente FM de carácter débil, por interacciones de doble canje $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{3+}$.

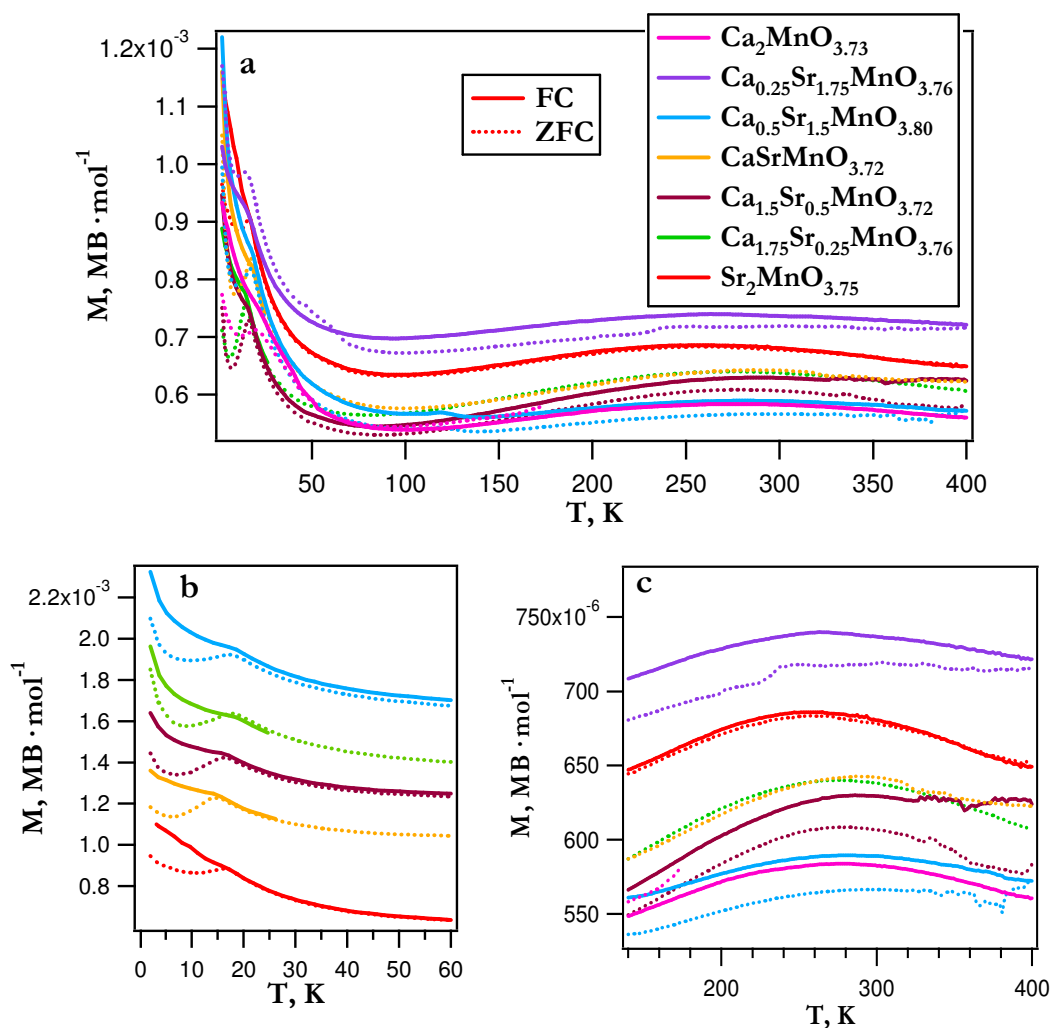


Figura II-56. a) Curvas de magnetización ZFC/FC frente a la temperatura a $H=1000$ Oe, para las muestras del sistema (i) $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0.20 \leq \delta \leq 0.28$); b) ampliación de la zona de baja temperatura; los valores de magnetización están desplazados, a partir del correspondiente a $x=0$, manteniendo una escala real, con el fin de visualizar la diferencia entre las curvas ZFC y FC en todas las medidas y c) ampliación de la zona de alta temperatura.

Tabla II-14. Valores de la temperatura del orden AFM 2D ($T_{\text{max}(2D)}$) y temperatura del máximo en ZFC a baja T para las muestras de la serie (i): $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$

	x	$T_{\text{max}(2D)}$, K	T_{max} ZFC, K
$\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.73}$	0	260.5	20.3
$\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.76}$	0.25	271.5	15.8
$\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3.80}$	0.5	290.5	17.1
$\text{CaSrMnO}_{3.72}$	1	284	17.2
$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{3.72}$	1.5	277.5	15.7
$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{MnO}_{3.76}$	1.75	276	15.7
$\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.75}$	2	258	17.2

La **Figura II-57** muestra la variación de la $T_{\text{max}(2D)}$ y de la relación de parámetros $3a/c$ con la composición en Sr (x). La temperatura del máximo ha sido estimada a partir de $\partial M/\partial T$. Nuevamente, se observan dos tendencias en la variación del máximo 2D con la composición de las muestras.

Para composiciones ricas en Sr: $0.5 \leq x \leq 2$ se observa una disminución de la temperatura del máximo de magnetización 2D al aumentar la composición en Sr. Estos materiales presentan una estructura tipo $I4/mmm$ y, al igual que en las muestras de la serie (o), esta variación del máximo 2D puede explicarse teniendo en cuenta el aumento de las distancias Mn-O al aumentar la concentración de Sr (**Tabla II-14**), que origina un debilitamiento de las interacciones AFM en el plano.

Para composiciones $0 \leq x \leq 0.25$ esta tendencia de la variación de la temperatura de orden 2D se invierte, aumentando la $T_{\text{max}(2D)}$ al aumentar la composición en Sr. De acuerdo con el estudio microestructural efectuado (apartado **II.4.2.b.2**), estas muestras presentan una distorsión ortorrómbica de la estructura tipo K_2NiF_4 , como se ha discutido ya para las muestras del sistema (o). La disminución de la $T_{\text{max}(2D)}$ de la muestra de composición $x=0.5$ a $x=0.25$, está en buen acuerdo con la disminución del ángulo Mn-O-Mn que acompaña a la distorsión estructural ortorrómbica, y que desfavorece las interacciones magnéticas a través del oxígeno en las capas MnO_{2-x} . Por otro lado, la T_{2D} disminuye de $x=0.25$ a $x=0$, es decir, al aumentar la composición en Ca^{2+} , en el mismo sentido que disminuye la relación entre parámetros a/c .

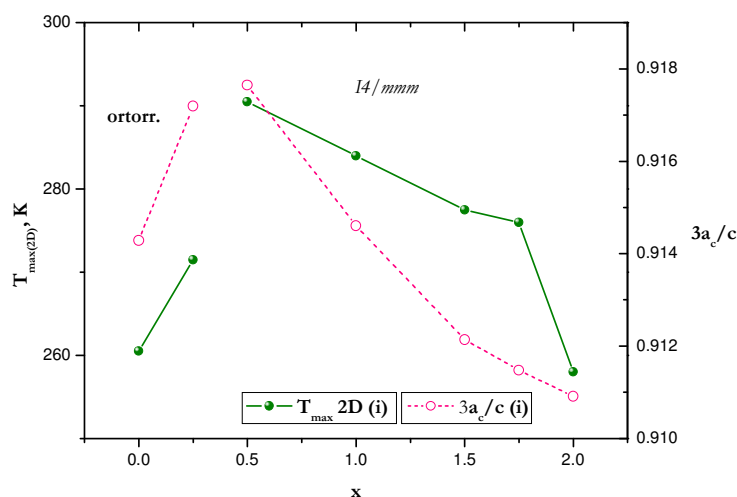


Figura II-57. Variación de la temperatura del máximo de la interacción bidimensional ($T_{\max(2D)}$) en la serie intermedia del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$, así como la variación del parámetro $3a_c/c$.

La comparación de los resultados obtenidos para la serie intermedia y la serie oxidada, se muestra en la **Figura II-58**. En primer lugar, se observa que la variación de la temperatura de orden 2D con el tipo estructural adoptado por estos materiales sigue la misma tendencia en ambas series. En este sentido, y en buen acuerdo con el estudio microestructural efectuado en los materiales con estructura tipo $I4/mmm$ la $T_{\max(2D)}$ aumenta al aumentar la concentración en Ca^{2+} , obteniéndose el máximo de T_{2D} para las muestras de composición límite de este tipo estructural $x=1$ y $x=0.5$, en la serie oxidada y serie intermedia, respectivamente. A partir de estos valores de x , las muestras presentan distorsión ortorrómbica y/o $I4_1/acd$ lo que da lugar a $T_{\max(2D)}$ generalmente más bajas que para los óxidos tipo $I4/mmm$. En esta zona, la variación de la $T_{\max(2D)}$ con x se invierte, disminuyendo ésta al aumentar la composición en Ca, en buen acuerdo con las características estructurales de estos materiales.

Por otro lado, en la **Figura II-58** se observa que en los materiales con estructura tipo $I4/mmm$, para el mínimo valor de x el comportamiento AFM 2D se ve atenuado, disminuyendo la temperatura de orden al introducir vacantes oxígeno en los planos MnO_2 de la estructura. Este comportamiento es el esperado debido a la disminución del número de enlaces Mn-O y por tanto al número de interacciones de superintercambio $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$. Sin embargo, esta tendencia nuevamente se invierte en los materiales ricos en Ca ($x=0$ - 0.5 en serie oxidada y $x=0$ y 0.25 serie intermedia), con estructura ortorrómbica, obteniéndose valores de la $T_{\max(2D)}$ ligeramente mayores para las muestras con deficiencia aniónica que para las muestras con la subred aniónica completa. Este hecho tal vez se puede atribuir a la menor

distancia Mn-O (**Tabla II-5** y **Tabla II-7**) que presentan las muestras de la fase intermedia, respecto a la oxidada, y que producen un ligero aumento de la $T_{\text{max}(2D)}$. Sin embargo, como se observa en la **Figura II-56c** el ancho de este máximo de magnetización a alta temperatura es mucho mayor en estas muestras $x=0/x=0.25$ de la serie intermedia que en el resto de las muestras, lo que parece indicar un comportamiento magnético más bidimensional para estas concentraciones de Ca^{2+} , debido no solo a la introducción de vacantes aniónicas, sino también al valor del ángulo Mn-O-Mn, que es más efectivo para las interacciones de superintercambio AFM.

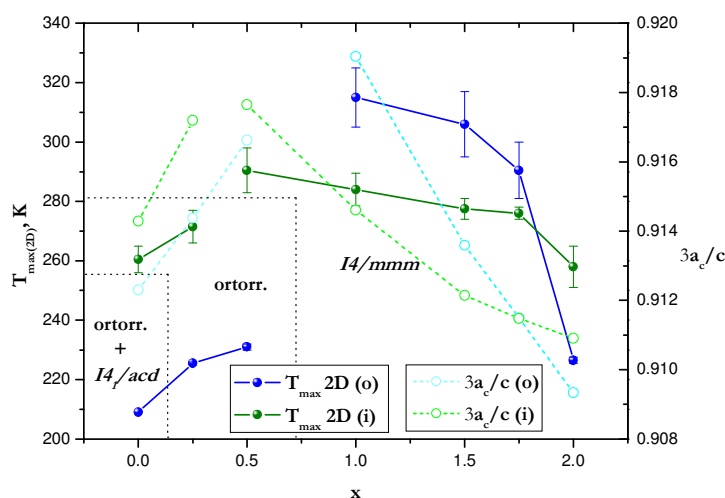


Figura II-58. Variación de la $T_{\text{max}(2D)}$ y de la relación $3a_c/c$ con la composición x para las series oxidada (o) e intermedia (i) del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$.

Además de las interacciones de carácter bidimensional, en las fases oxidadas se han descrito interacciones AFM 3D para las muestras más ricas en Ca. En el caso de la serie intermedia, **Figura II-56a**, no se observan máximos que puedan corresponder a este tipo de interacciones. Sin embargo, un análisis más detallado de las curvas muestra un pequeño máximo de magnetización centrado en 119 K para la composición $x=0.5$, que puede ser asociado a interacciones AFM 3D (**Figura II-59**). El hecho de que esta interacción se produzca en la muestra de composición $x=0.5$, y no se observe en composiciones con menores valores de x , como sería de esperar, puede ser debido a que el contenido aniónico de este óxido es ligeramente superior al del resto de las composiciones, por lo que la fase mantendrá un mayor número de interacciones a través del oxígeno. Pero además la relación a/c para esta fase es muy cercana a la composición correspondiente de la fase oxidada (**Figura II-58**), por lo que parece lógico pensar que esta interacción, presente en la fase oxidada con $x=0.5$, pueda mantenerse en esta fase reducida.

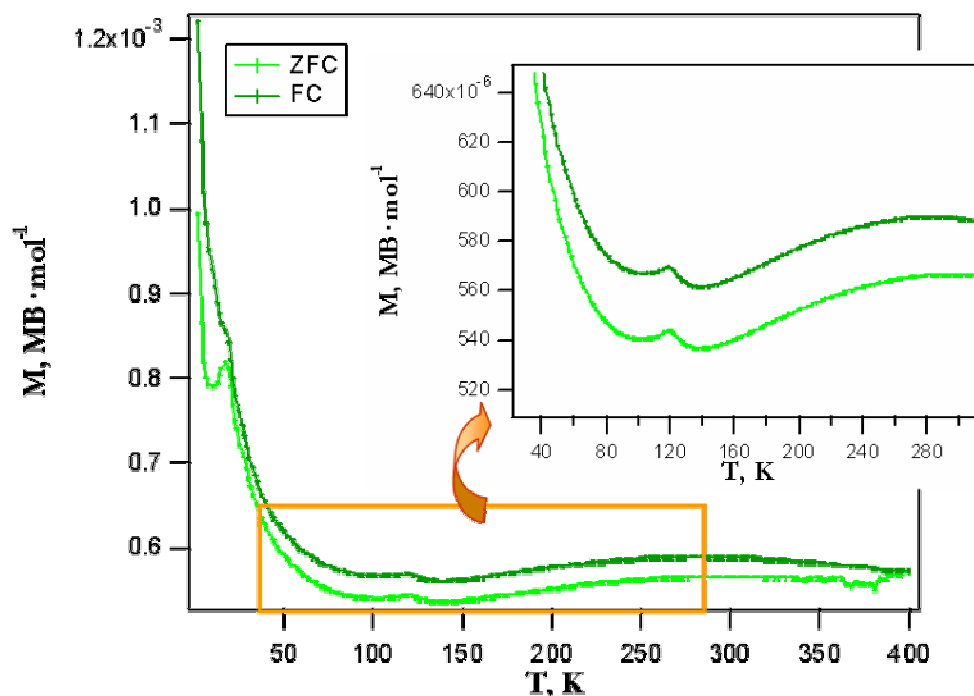


Figura II-59. Curva de magnetización ZFC/FC frente a la temperatura para la muestra $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3.72}$. Inset: ampliación de la zona de baja temperatura.

Volviendo a la zona de baja temperatura de las medidas de magnetización frente a la temperatura (**Figura II-53b**), estos máximos de la magnetización ZFC a $T < 20$ K, que aparecen en todas las muestras, pueden asociarse, a un comportamiento tipo vidrio de spin. No se observa ninguna tendencia clara en cuanto a la variación de esta temperatura con la composición catiónica de las muestras (**Tabla II-14**). Para elucidar el origen de esta anomalía hemos realizado medidas de la magnetización frente al campo aplicado, en el intervalo 5-50 K. En la **Figura II-60** se muestra, a modo de ejemplo, las curvas de magnetización frente al campo aplicado a 5 K para las muestras de composición $x=0$, 0.25 y 1.5. Se observa que las muestras de composición $x=0.25$ y 1.5 presentan variación lineal de la magnetización con el campo, mientras que, la muestra más rica en Ca ($x=0$) presenta una pequeña desviación o inflexión en la curvatura, que puede estar relacionada con la existencia de una pequeña contribución FM.

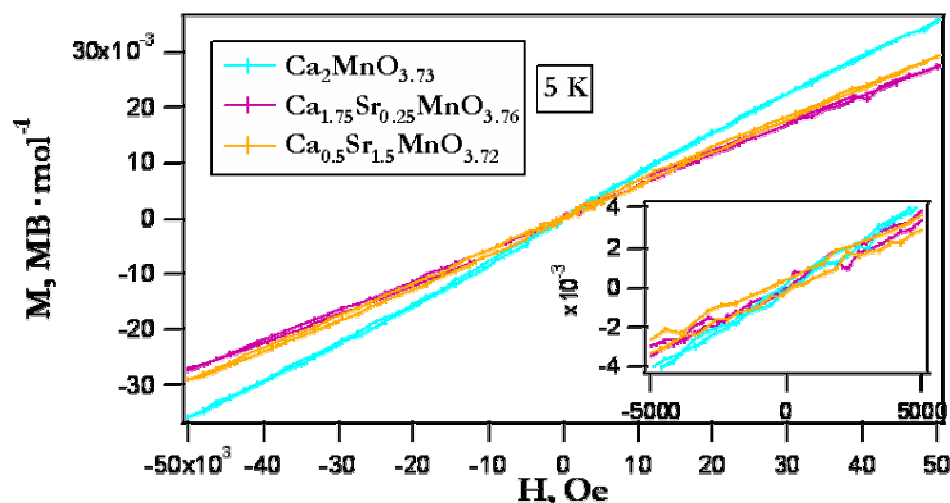


Figura II-60. Curvas de magnetización frente al campo aplicado a 5 K para las muestras de la serie intermedia de composición $x=0, 0.25$ y 1.5 del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$. Inset: ampliación a bajos campos correspondiente a la muestra $x=0$.

Con el fin de elucidar el origen de este máximo en la magnetización ZFC a baja temperatura se han realizado medidas de susceptibilidad ac, a diferentes campos (0-90000 Oe), variando la frecuencia entre 167-9877 Hz, con una amplitud de 9 Hz, para las muestras de composición $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.76}$ y $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.73}$, observándose en ambos casos, un comportamiento análogo. En la **Figura II-61a** se muestra, a modo de ejemplo, la variación de la parte real de la susceptibilidad magnética χ' con la temperatura, a campo cero, para diferentes frecuencias, en el intervalo comprendido entre 167-9877 Hz para la muestra de composición $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.73}$. Puede observarse que, el máximo centrado alrededor de 20 K se desplaza hacia temperaturas más altas al aumentar la frecuencia. Este comportamiento es característico de un vidrio de spin. El valor calculado de $\Delta T_f/T_f \cdot \Delta(\log \omega)$ se encuentra alrededor de 0.02, lo que está en buen acuerdo con un vidrio de spin canónico²⁹.

Por otro lado, se puede observar la presencia de otro máximo de baja intensidad a unos 58 K, que no se modifica en función de la frecuencia, y por lo tanto, no sigue un comportamiento típico de vidrio de spin.

La **Figura II-61b** muestra la variación de la parte real de la susceptibilidad ac con la temperatura a una frecuencia 321 Hz y a distintos campos magnéticos aplicados. Se observa que el máximo de $T \sim 20$ K disminuye rápidamente en intensidad al aumentar el campo aplicado, en buen acuerdo con las características de vidrio de spin. Sin embargo, el máximo a

²⁹ J. A. Mydosh, *Spin glasses: an experimental introduction*, Ed. Taylor & Francis, London, 1993.

58 K aumenta en intensidad, y se desplaza a mayores temperaturas al aumentar el campo aplicado. Este mismo comportamiento se ha observado en las medidas de susceptibilidad ac correspondientes a la muestra $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.76}$.

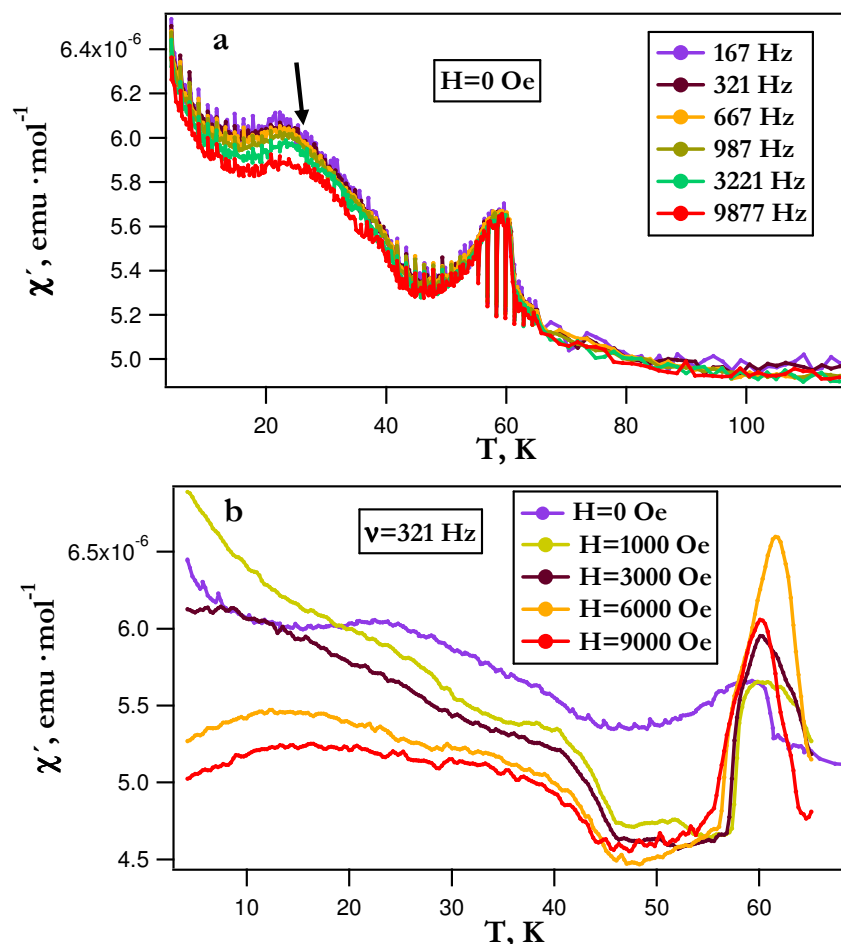


Figura II-61. Variación de la parte real χ' de la susceptibilidad magnética ac con la temperatura a) a diferentes frecuencias y $H=0$ Hz y b) a una frecuencia de 321 Hz, y distintos campos aplicados, correspondientes a la muestra $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.73}$.

Este máximo observado en la medida de susceptibilidad ac, corresponde a una pequeña inflexión observada en las medidas ya descritas de susceptibilidad dc. En la **Figura II-62** se muestra una ampliación de esta medida para la muestra de composición $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.73}$, donde se observa además otra pequeña inflexión a una temperatura próxima a 40 K. Con el fin de elucidar el origen de estas interacciones se han realizado medidas de susceptibilidad ac realizando ciclos ZFC y FC ($H_{dc}=1$ T) para diferentes frecuencias en el intervalo comprendido entre 33-10000 Hz y aplicando campos ac (H_{ac}) entre 0-8 T.

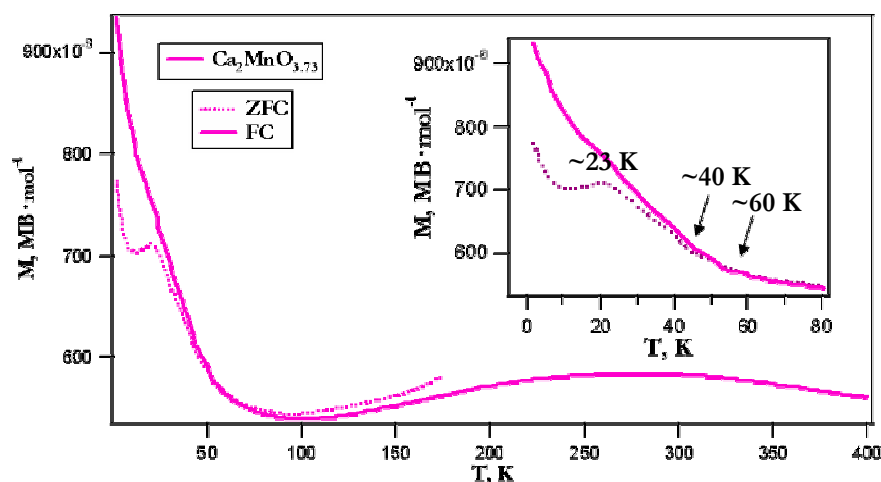


Figura II-62. Variación de la magnetización dc con la temperatura para la muestra de composición $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.73}$. Insertada la ampliación de la zona de baja temperatura.

En la **Figura II-63** se muestra la variación de la parte real de la susceptibilidad, χ' , para ciclos ZFC y FC ($H_{dc}=1$ T) aplicando campos H_{ac} entre 0-8 T, a una frecuencia de 321 Hz. Se observa que el máximo centrado a una $T \approx 20$ K disminuye rápidamente en intensidad al aumentar el campo aplicado, en buen acuerdo con las características ya explicadas de vidrio de spin. Sin embargo, se observa a $H=0$ una irreversibilidad en las curvas ZFC y FC en torno al máximo a 60 K (marcada con un círculo en la figura). Al aumentar el campo aplicado, como se observa en las medidas de 4 y 8 T, este máximo aumenta de intensidad y se desplaza hacia valores de mayor temperatura. Este comportamiento parece indicar que esta señal es debida a pequeños dominios FM inducidos por el campo magnético aplicado.

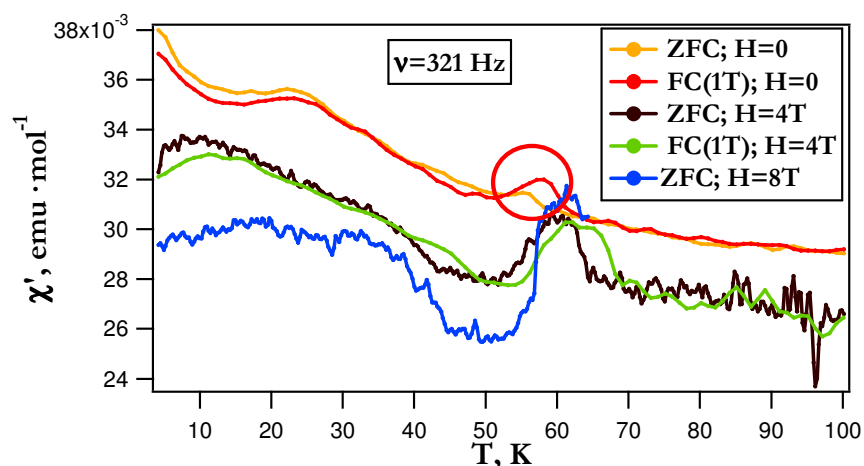


Figura II-63. Variación de la parte real de la susceptibilidad ac, para ciclos ZFC y FC ($H=1$ T) aplicando campos ac 0-8 T con la temperatura a frecuencias a) 321 Hz y b) 3221 Hz para la muestra $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.73}$.

Al aumentar la frecuencia a 3221 Hz (**Figura II-64a**) se observa un desdoblamiento de este máximo apareciendo dos máximos de susceptibilidad a $T \approx 60$ K y 40 K. Este nuevo máximo centrado a ≈ 40 K aumenta en intensidad y se desplaza hacia valores de temperatura más altos al aumentar el campo aplicado, comportamiento que puede ser asociado a una pequeña componente FM. El hecho de que este pico sea solo visible a altas frecuencias está relacionado con dinámicas rápidas de estos microdominios FM (típicamente movimientos de paredes, rotación de dominios, etc.), como se confirma al representar la variación de la parte χ'' de la susceptibilidad ac (**Figura II-64b**).

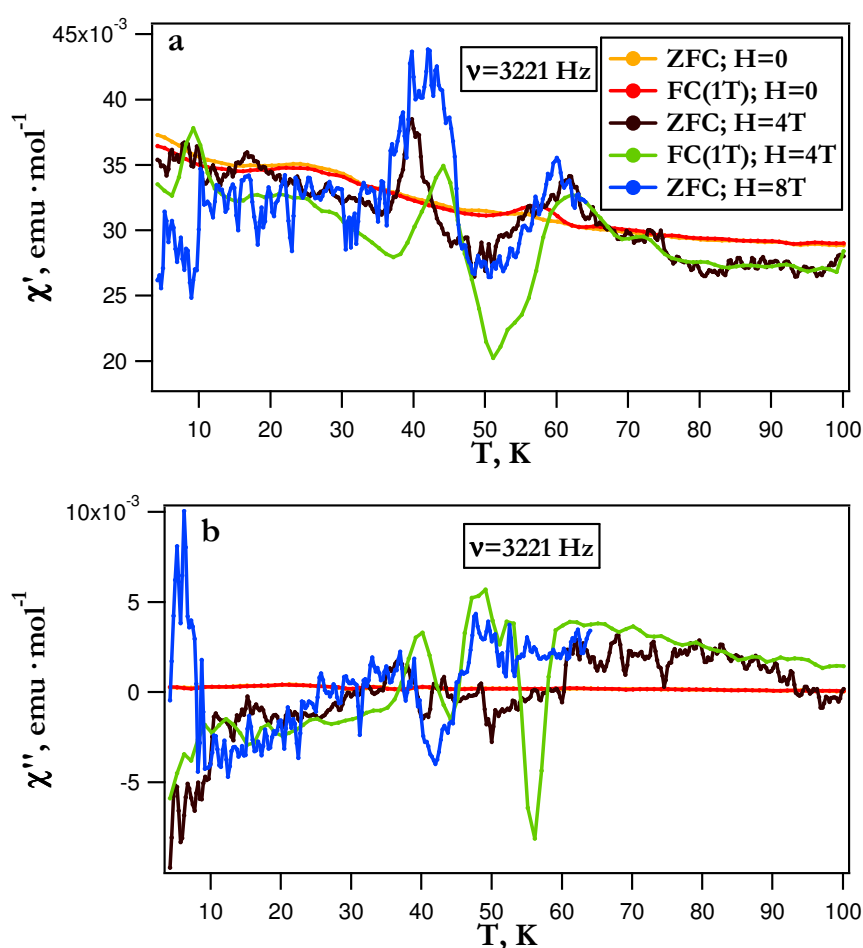


Figura II-64. Variación de la parte real a) y parte imaginaria b) de la susceptibilidad ac, para ciclos ZFC y FC ($H=1$ T) aplicando campos ac 0-8 T con la temperatura a 3221 Hz para la muestra $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.73}$.

Estos datos están en buen acuerdo con las medidas de magnetización en función del campo (**Figura II-60**) donde se observa a $T=5$ K que la curva presenta una pequeña

desviación de la linealidad a campos pequeños y que con un aumento del mismo no tiende a saturación.

Por otro lado, la muestra de composición $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.76}$ presenta un comportamiento análogo al descrito para $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.73}$. En la **Figura II-65a** se muestra la variación de la parte real χ' de la susceptibilidad magnética ac con la temperatura a $H=0$ Oe y diferentes frecuencias. El máximo a $T \approx 18$ K presenta un comportamiento típico de vidrio de spin, previamente descrito, mientras que el máximo a $T \approx 58$ K no se modifica con la frecuencia. En la **Figura II-65b** se muestra la variación de la susceptibilidad ac a una $\nu=321$ Hz en función del campo donde se observa el comportamiento típico de vidrio de spin para el máximo a $T \approx 18$ K, y un aumento de la intensidad del máximo a $T \approx 58$ K, con el campo aplicado, característico de microdominios FM inducidos por el campo.

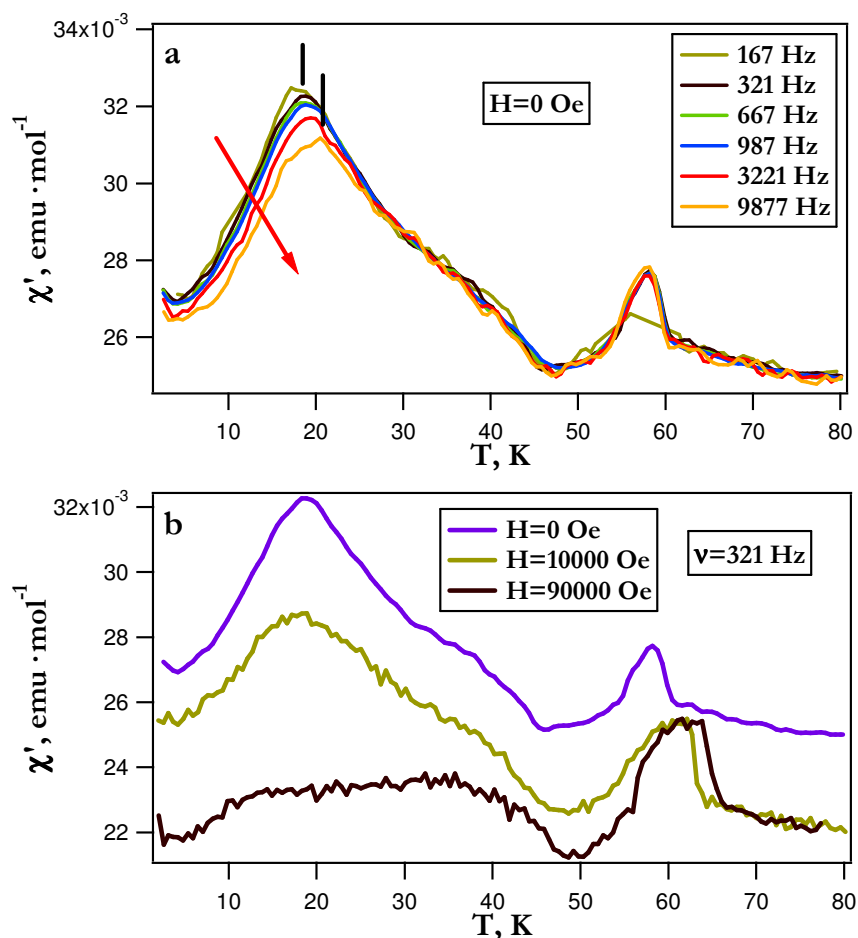


Figura II-65. Variación de la parte real χ' de la susceptibilidad magnética ac con la temperatura a) a diferentes frecuencias y $H=0$ Hz y b) a una frecuencia de 321 Hz, y distintos campos aplicados, correspondientes a la muestra $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.76}$.

En este material, el Mn se encuentra alrededor de 50% de Mn^{3+} y 50% Mn^{4+} , por lo que son posibles interacciones de doble canje. Sin embargo, estas serán muy débiles debido a que al mismo tiempo, el número de interacciones a través de oxígeno, disminuye al introducir vacantes aniónicas en el sistema. Estas vacantes se encuentran distribuidas al azar, dando lugar a un material de simetría ortorrómbica con microestructura en dominios de muy pequeño tamaño.

El comportamiento magnético observado en los óxidos $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.73}$ y $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.76}$ parece indicar que se comporta como un sistema de fases magnéticamente separadas relacionadas con la microestructura en dominios descrita para estos materiales. Por otro lado, el comportamiento tipo vidrio de spin observado a menores temperaturas es el resultado de la frustración de un sistema en el que las interacciones magnéticas son débiles.

II.4.3.c. Serie reducida (r): $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0.45 \leq \delta \leq 0.55$)

En esta serie se han incorporado vacantes oxígeno que se encuentran ordenadas en los planos MnO_2 dando lugar a fases tipo $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ o $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$, dependiendo de la concentración en Sr y donde el Mn^{3+} se encuentra en una coordinación de pirámide de base cuadrada.

- En la **Figura II-66** se muestra la variación de la magnetización con la temperatura, FC y ZFC representados con línea continua y discontinua, respectivamente. La susceptibilidad magnética (χ_m) de estas muestras se ha medido en el margen de temperatura 5-400 K a un campo de 1000 Oe. En una primera observación de las curvas se pueden apreciar ligeras diferencias en función de la composición catiónica y en buen acuerdo con las características estructurales, previamente descritas de éstos óxidos.

En la **Figura II-67a** se muestran las curvas correspondientes a los materiales de composición $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.48}$ y $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.49}$. Puede observarse que el comportamiento de los dos óxidos es similar. A alta temperatura no se observan máximos en la magnetización que sugieran la existencia de interacciones magnéticas 2D o 3D. El aumento de la magnetización a baja temperatura podría asociarse a una pequeña contribución paramagnética.

La variación de la magnetización con el campo a 5 K (**Figura II-67b**) para éstos óxidos muestra la existencia de una débil componente FM. La presencia de orden FM a largo alcance puede descartarse ya que los ciclos de magnetización no alcanzan un estado saturado, típico de dicho orden. Esta característica podría sugerir, bien un estado AFM parcialmente desordenado o bien, un comportamiento superparamagnético.

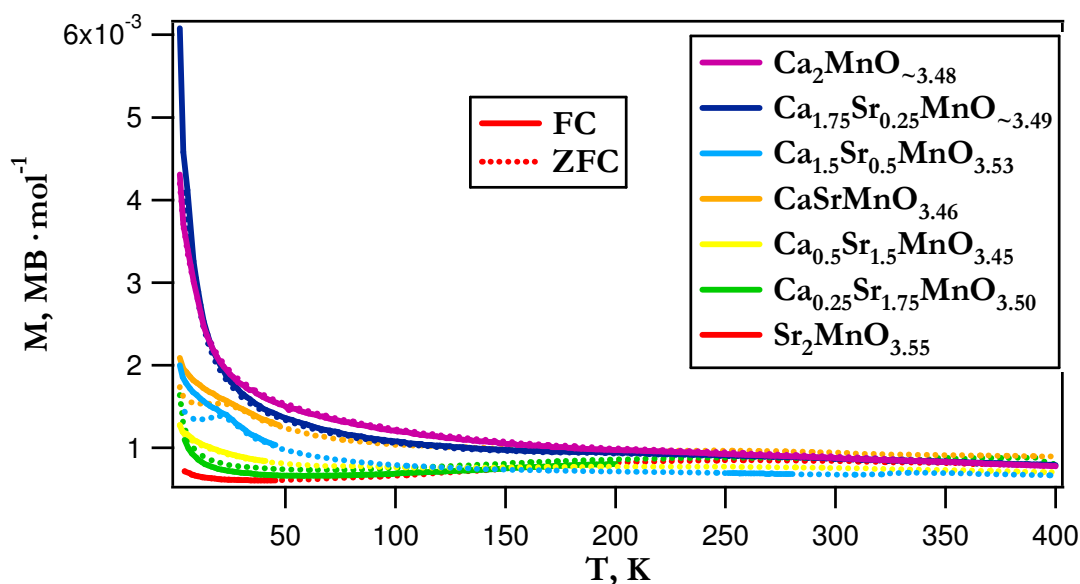


Figura II-66. Curva de la magnetización frente a la temperatura a $H=1000$ Oe para la serie reducida del sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($0.45 \leq \delta \leq 0.55$).

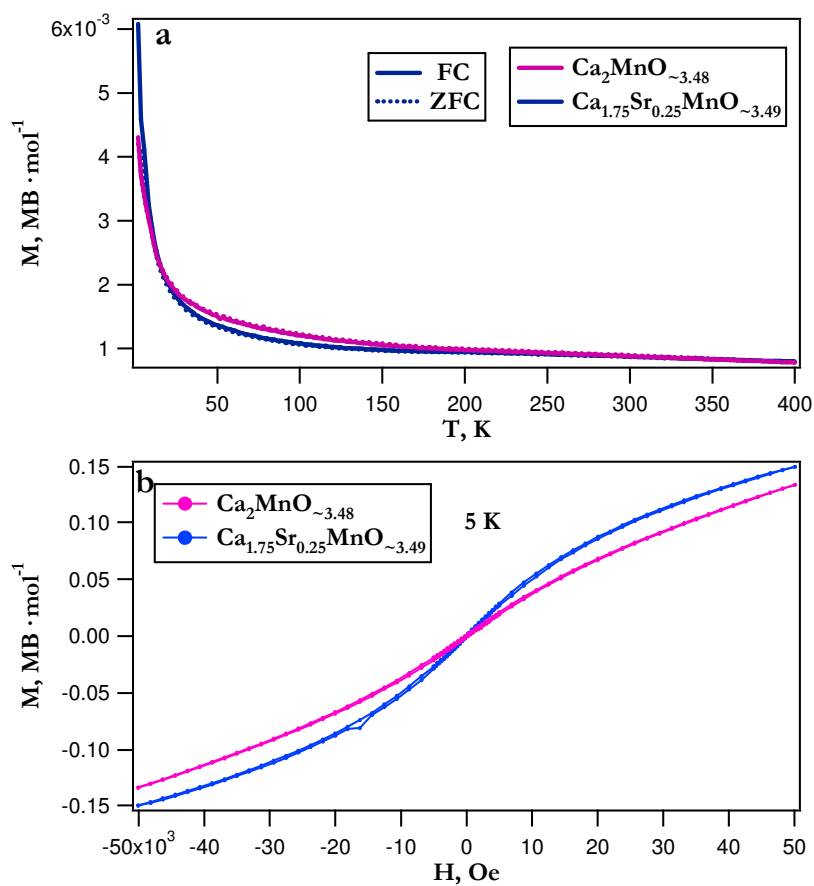


Figura II-67. a) Curva de la magnetización frente al campo a $H=1000$ Oe para las muestras de composición $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.48}$ $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.49}$. b) Curvas de magnetización frente al campo aplicado a 5 K.

Llegados a este punto, es necesario recordar que estos óxidos presentan una estructura tipo $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$, en la que las capas $\text{MnO}_{1.5}$ presentan un orden de las vacantes oxígeno análogo al descrito para las perovskitas $\text{CaMnO}_{2.5}$ ¹⁶ y $\text{SrMnO}_{2.5}$ ³⁰. Hasta el momento no se ha descrito ningún estudio magnético del óxido $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$, sin embargo, como quiera que las capas $\text{MnO}_{1.5}$ presentan la misma distribución de pirámides $[\text{MnO}_5]$ que el $\text{SrMnO}_{2.5}$, cabe pensar que las características magnéticas se deberían mantener en estos bloques.

En la celda unidad magnética de $\text{SrMnO}_{2.5}$ ³¹ (**Figura II-68a**) cada Mn^{3+} se acopla AFM con los tres primeros vecinos Mn^{3+} y FM con otros dos Mn^{3+} . Esto da lugar a acoplamientos FM y AFM en pequeños clusters que coexisten en las capas $\text{MnO}_{1.5}$.

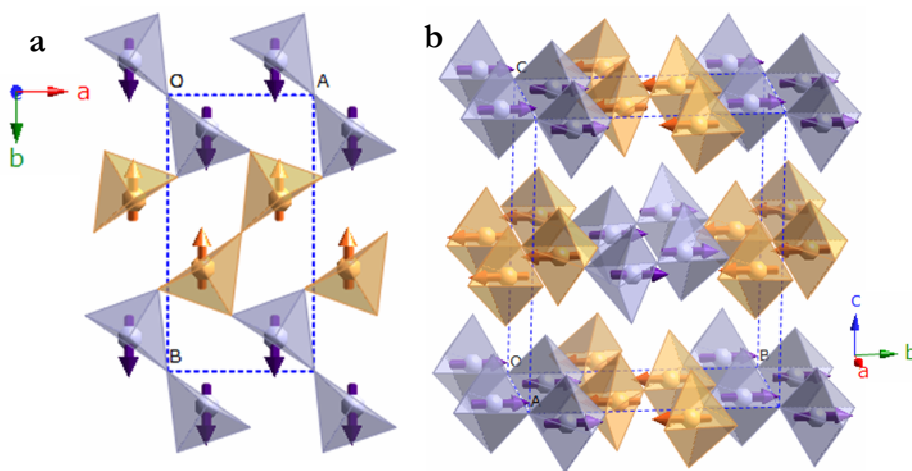


Figura II-68. a) Representación esquemática de la estructura magnética en las capas $\text{MnO}_{1.5}$ en el $\text{SrMnO}_{2.5}$ y b) estructura tridimensional propuesta para el óxido $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$.

Volviendo a nuestro sistema, los resultados obtenidos parecen estar en buen acuerdo con los publicados para el $\text{SrMnO}_{2.5}$. Sin embargo, sería necesaria una caracterización magnética por difracción de neutrones para poder realizar un estudio en mayor profundidad. Basándonos en la similitud estructural entre estos óxidos y considerando, por tanto, que se deberían mantener las interacciones magnéticas descritas para el $\text{SrMnO}_{2.5}$, parece lógico pensar que la estructura magnética del $\text{Ca}_2\text{MnO}_{\sim 3.48}$ y $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{\sim 3.49}$ presenta las mismas características magnéticas dentro de las capas tipo perovskita.

Los iones Mn^{3+} implicados en estas interacciones presentan una configuración electrónica $t_{2g}^3 e_g^1$, y el intercambio entre Mn^{3+} de pirámides adyacentes³² se produce a través

³⁰ V. Caignaert, N. Nguyen, M. Hervieu, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.* **20** (1985) 479.

³¹ V. Caignaert, *J. Magn. Magn. Mater.* **166** (1997) 117.

de los orbitales del oxígeno. Cada átomo de oxígeno se encuentra compartido por dos pirámides, en un caso perteneciendo al plano basal de ambas, y en otro, al plano basal de una pirámide y el vértice de otra. Debido a la existencia de estos dos tipos de oxígenos puente, se producen distintas interacciones magnéticas, que pueden ser de tipo AFM cuando el intercambio se produce a través de orbitales dz^2 de Mn^{3+} en pirámides adyacentes, con los oxígenos de la base. Por otro lado, las interacciones de tipo FM tienen lugar cuando están implicados los orbitales dz^2 y $\text{dx}^2\text{-y}^2$ del Mn^{3+} y por tanto, el oxígeno pertenece al plano basal de una pirámide y el ápice de otra. La distribución de los spines en cada capa $\text{MnO}_{1.5}$ se muestra en la **Figura II-68b**. Una posible distribución de estas capas a lo largo del eje c de la $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ podría ser aquella en la que estas capas magnéticas descritas se encontrasen desplazadas una respecto a otra ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$) a lo largo de c (**Figura II-68b**). Este modelo estaría en buen acuerdo con las propiedades magnéticas observadas para las muestras de composición $x=0$ y 0.25, ya que estarían presentes interacciones tanto de tipo AFM como FM en pequeños clusters.

- En el otro extremo de la serie es decir, para las composiciones más ricas en Sr $1.5 \leq x \leq 2.0$, se observa un comportamiento magnético similar en las curvas de la variación de la magnetización, ZFC y FC, con la temperatura (**Figura II-69**).

A alta temperatura se observa un máximo de magnetización de gran anchura característico de sistemas magnéticos bidimensionales, y que se puede atribuir a interacciones AFM en los planos $\text{MnO}_{1.5}$ ¹⁰.

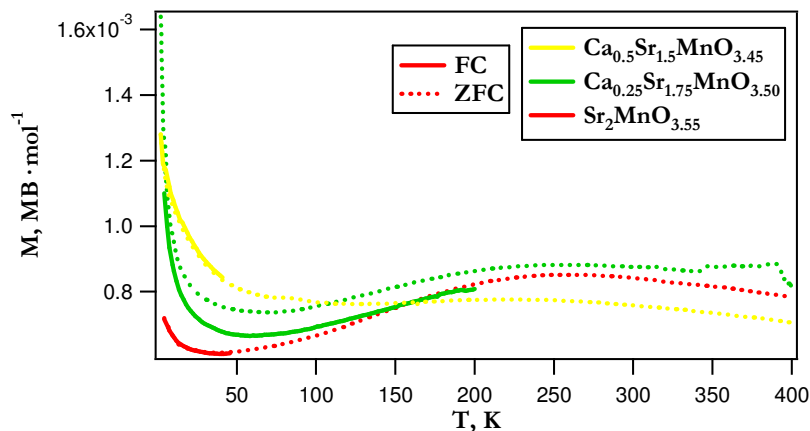


Figura II-69. Variación de la magnetización frente a la temperatura, ZFC y FC a $H=1000$ Oe correspondientes a $1.5 \leq x \leq 2.0$ de la serie reducida.

³² J. B. Goodenough, "Magnetism and the Chemical Bond" Robert E. Krieger Publishing Company, Huntington, New York 1976.

En la **Tabla II-15** se recogen las temperaturas determinadas para el máximo de susceptibilidad, $\partial M/\partial T=0$, que indican la temperatura de orden AFM 2D, no observando una tendencia clara en la variación de esta temperatura con la composición de las muestras. La temperatura de orden AFM 2D del $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.55}$ es 257 K, en buen acuerdo con los datos publicados para las muestras $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.64}$ ¹⁷ y $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$ ¹⁸.

Tabla II-15. Valores de la temperatura de orden AFM-2D para las muestras de composición $1.5 \leq x \leq 2.0$ de la serie reducida.

Composición	x	T _{max} 2D, K
$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{3.45}$	1.5	220
$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{MnO}_{3.50}$	1.75	257
$\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.55}$	2	252.5

La celda magnética descrita¹⁷ para este óxido consiste en clusters FM de cuatro pirámides $[\text{MnO}_5]$, que comparten vértices, que se acoplan AFM con otros clusters vecinos similares dentro de las capas tipo perovskita (**Figura II-70**). Estas capas se acoplan AFM a lo largo de la dirección $[100]_m$.

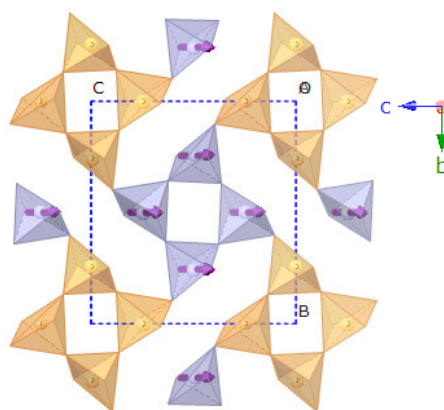


Figura II-70. Representación esquemática de la estructura magnética correspondiente a $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$.

Las muestras de composición $1.5 \leq x \leq 2$ son isoestructurales y presentan, por tanto, las mismas características magnéticas. El aumento de la concentración de Ca en este sistema, $x=1.75-1.50$, origina una ligera disminución del parámetro a y, por tanto, un “acortamiento” de la distancia entre capas $\text{MnO}_{1.5}$. Por ello, sería lógico pensar que la introducción de Ca favorece las interacciones AFM de carácter 3D. En este sentido, en la **Figura II-71** se

muestra la variación de la magnetización frente a la temperatura para la muestra $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{3.45}$ donde se observa (inset de la figura) un pequeño máximo de la magnetización a una temperatura de 80 K. Este máximo podría asociarse a interacciones AFM de carácter 3D.

Por otro lado, la composición en oxígeno de esta muestra es ligeramente inferior a 3.5. Si bien por DRX no se ha detectado la presencia de pequeñas impurezas, sin embargo la baja composición en oxígeno sugiere la presencia de Mn^{2+} . Este Mn^{2+} se puede encontrar coordinado en la estructura, o bien segregado en otras fases tipo NaCl (capítulo III de esta memoria). La temperatura de Néel de estas fases tipo NaCl de composición $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ varía entre 30 y 120 K dependiendo de la composición de x, por lo que sería factible que este máximo pudiera atribuirse a una pequeña impureza $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, tipo NaCl.

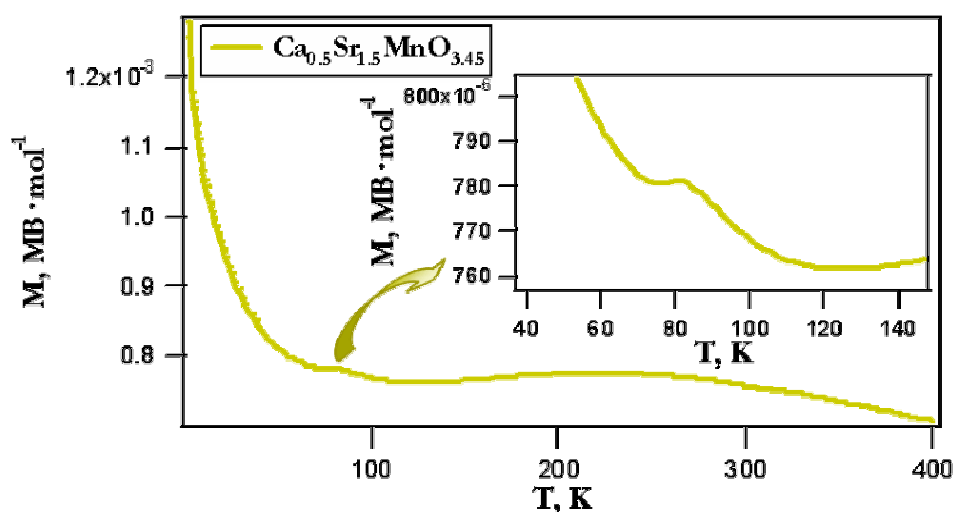


Figura II-71. Variación de la magnetización ZFC/FC frente a temperatura a $H=1000$ Oe correspondiente al óxido $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{3.45}$. Inset: zona ampliada.

- Entre estos dos tipos estructurales, $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ y $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$, se encuentran las muestras de composición $\text{CaSrMnO}_{3.46}$ ($x=1$) y $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3.53}$ ($x=0.5$).

Las medidas de magnetización frente a la temperatura para estos dos óxidos se muestran en la **Figura II-72a**. Se observa irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC a baja temperatura, con un máximo centrado a ~ 21.8 K para la muestra de composición $x=1$, y ~ 21 K para la composición $x=0.5$. La variación de la magnetización con el campo a 5 K (**Figura II-72b**) muestra una ligera desviación de la linealidad que podría sugerir la presencia

de interacciones FM a muy corto alcance, en pequeños clusters. Por otro lado, esta anomalía a baja temperatura es semejante a la encontrada en las medidas de magnetización en la serie de composición intermedia de este sistema y que ha sido asociada a un comportamiento tipo vidrio de spin.

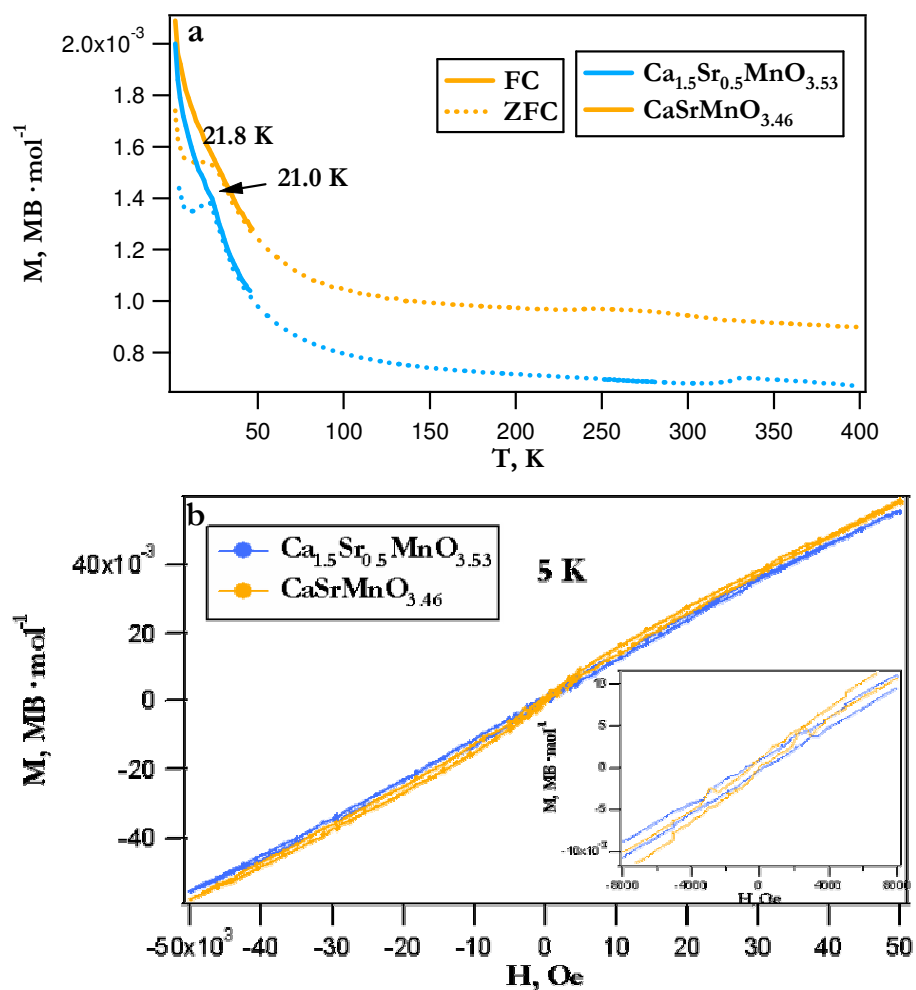


Figura II-72. a) Variación de la magnetización frente a la temperatura ($H=1000$ Oe) para las muestras de composición $x=0.5$ y 1.0 de la serie reducida; b) variación de la magnetización frente al campo a 5 K para las muestras $x=0.5$ y 1.0 de la serie reducida.

Estos óxidos presentan unas características microestructurales intermedias entre la $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ y $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$. En este sentido, es razonable pensar que las interacciones AFM/FM se establezcan a muy corto alcance, provocando una frustración del sistema que podría dar lugar a un comportamiento tipo vidrio de spin.

II.5. CONCLUSIONES

1. En el sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$ con estequiometría aniónica cercana a 4, se han aislado materiales cuya simetría varía en función del contenido en Sr.

Se han obtenido nuevas fases de simetría ortorrómbica $Aba2$ para $0 < x \leq 0.5$. Para $x \geq 0.5$ los materiales presentan una estructura K_2NiF_4 no deformada, mientras que el material con $x=0$ presenta una estructura $I4_1/acd$ que intercrece con dominios ortorrómbicos $Aba2$.

2. Se ha estabilizado una nueva serie de materiales en el sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$, con estequiometría aniónica $\text{O}_{\sim 3.75}$ en la que las vacantes están distribuidas al azar y las distorsiones estructurales encontradas son debidas a la relación Ca/Sr. La microestructura de las nuevas fases varía entre una simetría tetragonal $I4/mmm$ para las composiciones $0.5 \leq x \leq 2$, y ortorrómbica $Aba2$ para $0 \leq x \leq 0.25$.

3. Se han estabilizado dos disoluciones sólidas en el sistema $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{\sim 3.5}$. Para $0 \leq x \leq 0.25$ se estabiliza una estructura tipo $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ mientras que para $1.0 \leq x \leq 2.0$ el tipo estructural resultante es $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$. Para $x=0.5$ coexisten ambos tipos estructurales.

4. En este sistema el comportamiento magnético está fuertemente influenciado por las relaciones Ca/Sr y por tanto por las distorsiones estructurales. La incorporación de vacantes aniónicas en el sistema ($\delta \approx 0.25$) da lugar a clusters FM de pequeño tamaño distribuidos al azar como consecuencia del desorden de las vacantes oxígeno.

Capítulo III. Sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$

III. SISTEMA $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$	199
III.1. INTRODUCCIÓN	199
III.2. SÍNTESIS DE $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$)	202
III.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	205
III.3.1. ANÁLISIS QUÍMICO	205
III.3.1.a. Espectroscopia de rayos X por dispersión de energías (XEDS) ...	205
III.3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	205
III.3.2.a. Difracción de rayos X	205
III.3.2.b. Difracción de neutrones a temperatura ambiente	209
III.3.3. RE-OXIDACIÓN DE $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$: REVERSIBILIDAD DE LOS PROCESOS REDUCCIÓN-OXIDACIÓN	213
III.3.4. $\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$ (S y R): ESTUDIO MICROESTRUCTURAL (DE Y HREM). Reducción topotáctica $\text{CaMnO}_3 \leftrightarrow \text{CaMnO}_2$	218
III.3.5. $\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.66}\text{O}$ (S y R): ESTUDIO MICROESTRUCTURAL (DE Y HREM). Relación estructural $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{CaMn}_2\text{O}_3$ (tipo NaCl)	231
III.3.6. $\text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_{0.33}\text{O}$ (S y R): ESTUDIO MICROESTRUCTURAL (DE Y HREM). Reducción topotáctica $\text{Ca}_2\text{MnO}_4 \leftrightarrow \text{Ca}_2\text{MnO}_3$ (tipo NaCl)	237
III.3.7. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	244
III.3.7.a. Medidas de susceptibilidad magnética de la serie R, S-$\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ (tipo NaCl)	244
III.3.7.b. Medidas de difracción de neutrones a baja temperatura	247
III.3.7.b.1. Estructura magnética de CaMnO_2 (R y S) y R-CaMn_2O_3	249
III.3.7.b.2. Distorsión estructural y magnética del óxido S-$\text{Ca}_{0.86}\text{Mn}_{2.14}\text{O}_3$	252
III.3.7.c. Medidas de susceptibilidad magnética para los materiales de partida y re-oxidados	260
III.3.7.c.1. $\text{CaMn}_2\text{O}_{4.0}$ y OR-$\text{CaMn}_2\text{O}_{3.93}$	260
III.3.7.c.2. $\text{CaMnO}_{2.98}$ y OR-$\text{CaMnO}_{2.96}$	261
III.3.7.c.3. Ca_2MnO_4 y OR-$\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.91}$	261
III.4. CONCLUSIONES	262

III. SISTEMA $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$

III.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha visto en los capítulos anteriores, en los sistemas $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ y $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4-\delta}$, el mecanismo de reducción que conduce a óxidos mixtos con composiciones aniónicas intermedias ($\delta=0.5$) transcurre mediante un proceso topotáctico. Sin embargo, cuando únicamente están presentes Ca y Mn ($\text{CaMnO}_{3-\delta}$ y $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4-\delta}$) el proceso tiene lugar hasta $\delta=1$, obteniéndose materiales de composición $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ tipo NaCl.

El proceso de reducción de los óxidos mixtos de composición CaMnO_3 y Ca_2MnO_4 , ha sido descrito por A. Reller y col.¹ en 1985. Estos autores han puesto de manifiesto que el tratamiento en atmósfera reductora de estas muestras da lugar a fases deficientes en oxígeno, $\text{CaMnO}_{2.5}$ y $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$, como fases intermedias, y CaMnO_2 y Ca_2MnO_3 como productos finales de reducción. A pesar de haberse establecido que todos estos procesos de reducción son también reversibles, hasta el momento no se han dilucidado las relaciones topotácticas entre las estructuras de partida y los productos finales de los procesos de reducción. De la misma manera que las posiciones de los cationes metálicos se mantienen en el proceso de reducción para la obtención de las fases de composición aniónica intermedia anteriores, cabe pensar que estas posiciones se mantendrán inalteradas si la reducción continúa hasta la formación de fases $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, tipo NaCl. La reversibilidad de estos procesos, reducción-oxidación, permite intuir que la denominada disolución sólida $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}^{2,3,4}$, tipo NaCl, puede presentar estados de orden catiónico para determinados valores de x.

Además de los materiales anteriormente citados, en el sistema Ca-Mn-O se ha estabilizado⁵ un gran número de óxidos con distintas relaciones Ca/Mn y que adoptan distintos tipos estructurales. Todos ellos pueden ser susceptibles de reducción hasta la correspondiente fase tipo NaCl. Uno de estos óxidos es el CaMn_2O_4 (marokita) que presenta una estructura tipo CaTi_2O_4 ⁶ deformada. Este material presenta simetría

¹ A. Reller, G. Davoodabady, H. R. Oswald, *Thermochimica Acta* **83** (1985) 121.

² B. Fubini y F. S. Stone, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79**, (1983), 1215.

³ K. R. Poeppelmeier, H. S. Horowitz y J. M. Longo, *J. Less-Common Metals*, **116**, (1986), 219.

⁴ C. Otero-Areán y F. S. Stone, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75**, (1979), 2285.

⁵ H. S. Horowitz, J. M. Longo, *Mater. Res. Bull.*, **13** (1978) 1359.

⁶ E. F. Bertaut, P. Blum, *Acta Crystallogr.* **9** (1956) 121.

ortorrómbica⁷ y cristaliza en el G.E. $Pbcm$, con parámetros $a=3.1540(3)$ $b=9.988(1)$ y $c=9.6775(12)$ Å. Esta estructura está constituida por pares de octaedros MnO_6 , que comparten una arista dando lugar a unidades dimeras Mn_2O_{10} . Estas unidades comparten vértices entre sí, formando una estructura tridimensional donde los cationes Ca^{2+} ocupan huecos de coordinación 8 a lo largo del eje a (**Figura III-1**).

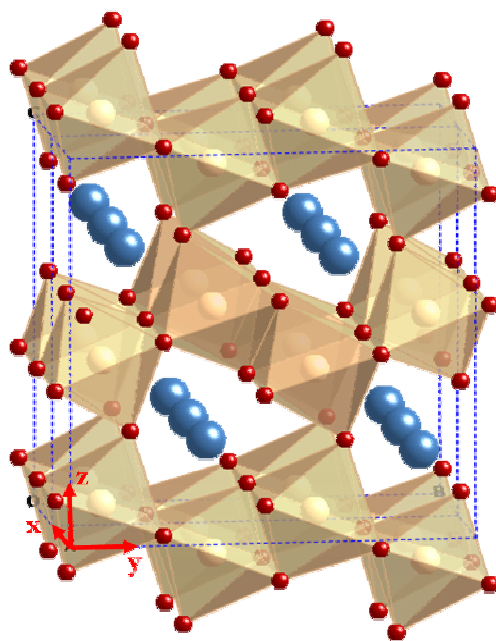


Figura III-1. Estructura tipo CaMn_2O_4 .

Esta estructura presenta distorsión de los octaedros MnO_6 , como es de esperar para una posición completamente ocupada por el ion Mn^{3+} . El estudio magnético muestra un material AFM por debajo de 220 K, con constante de Curie de $5.91\mu\text{B}/\text{Mn}$ y θ_p negativo (-135 K).

Llegados a este punto, es necesario recordar que se han realizado numerosos estudios en el sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}^{3,4,8,9,10}$, tipo NaCl, preparados a partir de reacciones en estado sólido. CaO y MnO presentan estructura tipo NaCl, con simetría cúbica y G.E. $\text{Fm}\bar{3}m$. Esta estructura, bien conocida, puede considerarse formada por dos subredes

⁷ S. Zouari, L. Ranno, A. Cheikh-Rouhou, O. Isnard, M. Pernet, P. Wolfers, P. Strobel, *J. Alloys Compd.* **353** (2003) 5

⁸ G. Natta, L. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.*, **59** (1929) 129.

⁹ A. H. Jay, K. R. Andrews, *Nature*, **154** (1944) 116.

¹⁰ F. P. Glasser, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (1962) 242.

(aniónica y catiónica) cúbicas centradas en las caras, interpenetradas entre sí. Estos dos óxidos forman disolución sólida sustitucional $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ para cualquier valor de x , aún a pesar de que la diferencia entre los radios iónicos de $\text{Mn}^{2+}(\text{VI})=0.83 \text{ \AA}$ y $\text{Ca}^{2+}(\text{VI})=1.00 \text{ \AA}$ es 20.5 %, superior a la máxima permitida para la formación de una disolución sólida en todo el margen de composición.

Por otro lado, el estudio de la solubilidad mutua entre los óxidos de calcio y manganeso (II) que han realizado estos autores, pone de manifiesto que, a alta temperatura ($T \geq 1273 \text{ K}$) la solubilidad de uno en otro es total, mientras que a temperaturas inferiores, (y dependiendo de la relación CaO/MnO de partida), la solubilidad es parcial. A $T=873 \text{ K}$ existe una región de inmiscibilidad que comprende desde 25 hasta 65 % moles de MnO que da lugar a la separación de dos o más fases cristalinas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ de distinto valor de x .

El estudio magnético del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ^{11,12,13,14} pone de manifiesto que en el rango $0.5 \leq x \leq 1$ los materiales presentan una transición de PM a AFM. Esta transición es de segundo orden (continua) para $0.5 \leq x \leq 0.65$, mientras que para concentraciones $x \geq 0.7$ la transición PM-AFM es discontinua o de primer orden. Para $0.25 \leq x \leq 0.4$ se observa un comportamiento de vidrio de spin a baja temperatura.

La estructura magnética en el estado AFM de esta serie, es la descrita para el MnO ($T_N=118 \text{ K}$) por Shull y col.¹¹ El orden magnético consiste en capas de spines alineados en los planos (111), que se acoplan FM, pero con acoplamientos AFM entre láminas vecinas. (**Figura III-2**). De este modo, a lo largo de las diagonales del cubo se producen interacciones AFM de un Mn con el siguiente, a través de un átomo de oxígeno, mediante el fenómeno de superintercambio. La celda magnética propuesta presenta simetría romboédrica y parámetros $a_m = a_{\text{crist}} \sqrt{2}/2$, $c_m = a_{\text{crist}} \sqrt{3}$. Estos autores sugieren que los momentos están alineados a lo largo de las diagonales del cubo, bien perpendiculares, o paralelos a la dirección de acoplamiento AFM. Sin embargo, otros autores^{15,16} señalan que la dirección de los spines puede no presentar una solución única, sino presentar una distribución no colinear.

¹¹ C. G. Shull, W. A. Strausser, E. O. Wollan, *Phys. Rev.* **83** (1951) 333.

¹² H. P. Rooksby, *Nature* **152** (1943) 304.

¹³ J. S. Smart, S. Greenwald, *Phys. Rev.* **82** (1951) 113.

¹⁴ S. Kolesnik, B. Dabrowski, *J. Supercond.: Incorporating Novel Magnetism*, **16** No. 3 (2003) 501.

¹⁵ W. L. Roth, *Phys. Rev.* **110** (1958) 1333; **111** (1958) 772.

¹⁶ H. Shaked, J. Faber, Jr., R. L. Hitterman, *Phys. Rev. B* **38** N16 (1988) 11901.

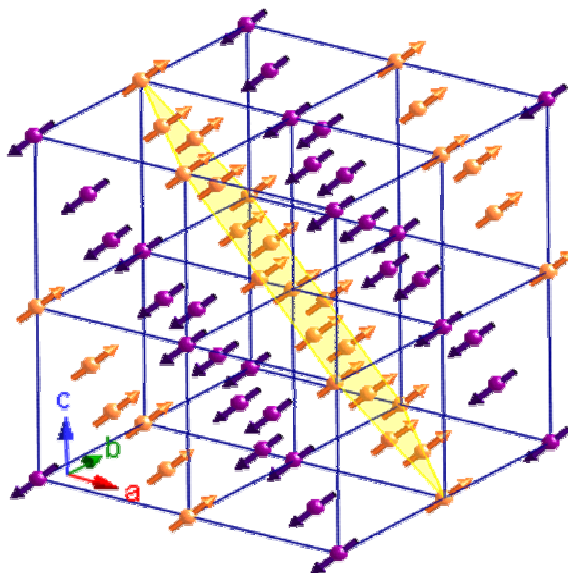


Figura III-2. Estructura magnética del MnO.

En este capítulo se describen los procesos de reducción-oxidación de CaMnO_3 y Ca_2MnO_4 , previamente estudiados en los capítulos I y II de esta memoria, así como del óxido CaMn_2O_4 y se describen las relaciones topotácticas, entre los productos iniciales y finales del proceso de reducción. Por otro lado, y con el fin de estudiar la influencia del método de preparación en las características estructurales/físicas de estos materiales tipo NaCl, se han preparado distintos óxidos del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ por otra ruta de síntesis alternativa.

III.2. SÍNTESIS DE $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$)

La preparación de las muestras del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ con $x=1/3$, $1/2$, $2/3$, se ha realizado por dos rutas de síntesis:

- Serie R: reducción en atmósfera controlada de los materiales de partida de composición Ca_2MnO_4 , CaMnO_3 y CaMn_2O_4 .

La síntesis de los materiales de partida CaMnO_3 y Ca_2MnO_4 se recoge en los capítulos I y II, respectivamente de esta memoria. El óxido CaMn_2O_4 se ha preparado por reacción en estado sólido a partir de las cantidades estequiométricas de CaCO_3 (Aldrich, 99%) y MnO_2 (Aldrich, 99%). La mezcla se descarbonata a 950°C al aire durante 24 h y posteriormente se tratara a 1200°C durante 48h.

Estos óxidos precursores se reducen en atmósfera controlada a temperatura constante, en una balanza Cahn D-200, hasta obtener los óxidos mixtos $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ como productos finales de reducción. Estas muestras $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ se han obtenido a partir de la reducción aproximadamente de 100 mg de muestra de partida, en una mezcla de 0.3 bar H_2 /0.2 bar He calentando a una velocidad de $6^\circ \text{C}/\text{min.}$ hasta 665°C . Esta temperatura se mantiene unas horas, hasta asegurar que el peso es constante. Una vez enfriado el producto de la reducción, se toma el peso final y se lleva a cabo su identificación.

Los productos obtenidos se recogen en la **Tabla III-1**. Las reacciones que tienen lugar en estos procesos de reducción son las siguientes:

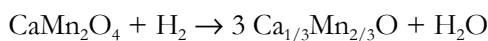
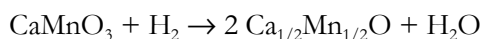
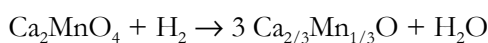


Tabla III-1. Muestras preparadas del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$.

x	relación Ca:Mn	reducidas (R)	sintetizadas (S)
0.333	2:1	R- Ca_2MnO_3	S- Ca_2MnO_3
0.50	1:1	R- CaMnO_2	S- CaMnO_2
0.667	1:2	R- CaMn_2O_3	S- CaMn_2O_3
0.80	1:4	R'- CaMn_4O_5	
0.875	1:7	R'- CaMn_7O_8	

Con el fin de estudiar la influencia de la velocidad de calentamiento/enfriamiento así como la temperatura y atmósfera empleada en la estabilidad de la fase producto obtenida, en la muestra CaMnO_3 se han realizado diversos experimentos, con las variaciones recogidas en la **Tabla III-2**.

Tabla III-2. Variaciones en las condiciones de reducción.

$v_\Delta, ^\circ\text{C min}^{-1}$	$v_{\text{enf}}, ^\circ\text{C min}^{-1}$	Atmósfera, bar	T, $^\circ\text{C}$
1	Enf. rápido	0.1 H_2 /0.4He	665
6	4	0.1 H_2 /0.4He	1000

En la **Figura III-3** se muestra, a modo de ejemplo, el termograma obtenido en la reducción de Ca_2MnO_4 y CaMn_2O_4 .

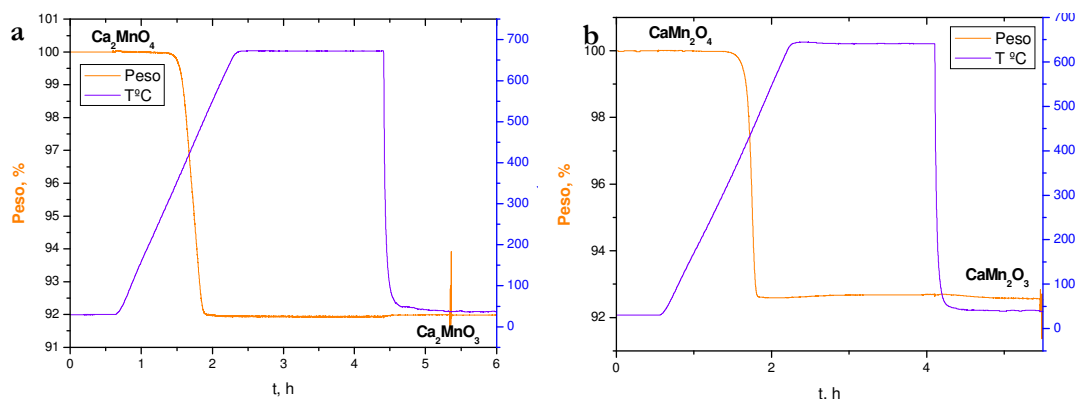


Figura III-3. Representación de la pérdida de peso en función de la temperatura de las reducciones a) $\text{Ca}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{Ca}_2\text{MnO}_3$ ($\text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_{0.33}\text{O}$) y b) $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaMn}_2\text{O}_3$ ($\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.66}\text{O}$).

• Serie S

Las muestras de composición $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x=0.33, 0.5, 0.66$) se han preparado por reacción en estado sólido a partir de las cantidades estequiométricas de CaO , y MnO (Aldrich, 99%). El CaO empleado se ha obtenido a partir de CaCO_3 (Aldrich, 99%) tratado a 1000°C y 1050°C , un total de 125 h. La mezcla homogénea de estos reactivos se somete a sucesivos tratamientos térmicos entre 1000 - 1040°C en flujo de gas de composición 5% H_2 /95% Ar . Se realizaron moliendas intermedias hasta completar un total de ~ 300 h.

En el sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ se han preparado además muestras de composición $x=0.8$ ($\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O} \leftrightarrow \text{CaMn}_4\text{O}_5$) y $x=0.875$ ($\text{Ca}_{0.125}\text{Mn}_{0.875}\text{O} \leftrightarrow \text{CaMn}_7\text{O}_8$) denominadas en el texto serie R' (**Tabla III-1**). Estas composiciones pueden obtenerse por un lado, a partir de la reducción controlada de materiales de los óxidos de composición $\text{CaMn}_4\text{O}_8^{5,17}$ y $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}^{18}$, o bien por reacción en estado sólido a partir de CaO y MnO . Sin embargo, estos dos procesos de síntesis resultan complejos debido a que requieren condiciones de vacío y temperaturas elevadas para estabilizar tanto los materiales de partida, en un caso, como los óxidos tipo NaCl en el otro. Estas composiciones $x=0.8, 0.875$, se han preparado por el método de precursores de carbonatos de Ca y Mn . La mezcla de óxidos obtenida tras el proceso de calcinación de los carbonatos se somete a distintos tratamientos térmicos 950°C y 1000°C hasta asegurar la descarbonatación. El producto resultante es una mezcla

¹⁷ N. Barrier, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, *J. Mater. Chem.*, **15** (2005) 389.

¹⁸ B. Bochu, J. Chenavas, J. C. Joubert, M. Marezio, *J. Solid State Chem.*, **11** (1974) 88.

de fases que se reduce en atmósfera controlada, en las mismas condiciones que la serie R, hasta la obtención de los productos finales.

III.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.3.1. ANÁLISIS QUÍMICO

III.3.1.a. Espectroscopia de rayos X por dispersión de energías (XEDS)

La composición catiónica media se ha determinado por XEDS, en una microsonda JXA 89000M acoplada a un microscopio de barrido JSM8600. Los resultados obtenidos muestran un buen acuerdo entre las composiciones nominales y las determinadas en los análisis excepto para las muestras R y S CaMn_2O_3 donde se han obtenido composiciones $\text{R-Ca}_{0.92(1)}\text{Mn}_{2.08(1)}\text{O}_3$ y $\text{S-Ca}_{0.91(1)}\text{Mn}_{2.09(1)}\text{O}_3$, ligeramente diferentes a las nominales.

III.3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

III.3.2.a. Difracción de rayos X

- **Materiales de partida : Ca_2MnO_4 , CaMnO_3 y CaMn_2O_4**

El estudio por DRX de las muestras CaMnO_3 y Ca_2MnO_4 ha sido objeto de estudio en los capítulos I y II, respectivamente de esta memoria.

La muestra de composición CaMn_2O_4 , de acuerdo con lo descrito en bibliografía⁷ presenta simetría ortorrómbica y G.E. $Pbcm$ con parámetros de red $a=3.151(1)$ $b=10.01(3)$ y $c=9.665(3)$ Å. El refinamiento del diagrama de DRX se ha llevado a cabo utilizando como modelo de partida el de este tipo estructural⁷. En la **Figura III-4** se muestran los datos observados, calculados y la diferencia entre ambos, observándose un buen ajuste entre los datos experimentales y calculados. Los parámetros estructurales y algunas distancias interatómicas seleccionadas se recogen en la **Tabla III-3**. Estos resultados están en buen acuerdo con los datos recogidos en bibliografía.

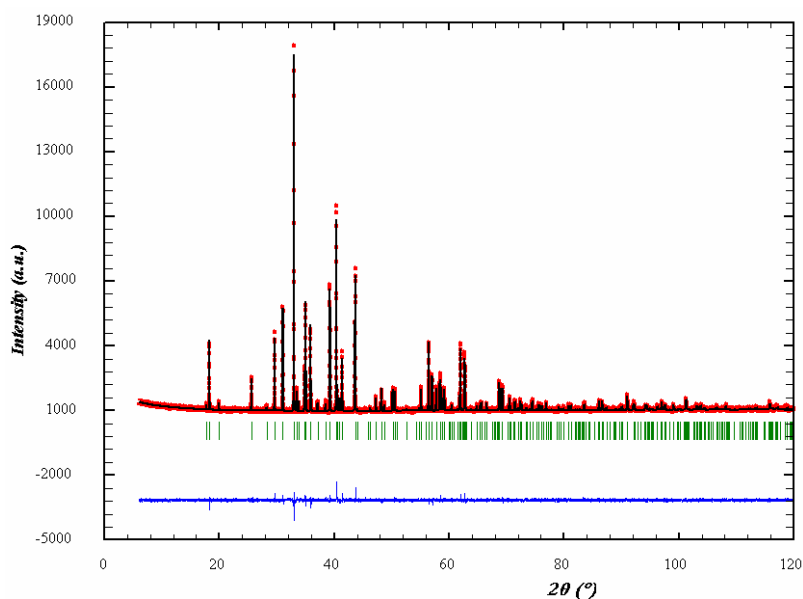


Figura III-4. Resultado gráfico del ajuste de los datos de DRX de CaMn_2O_4 . Diagrama experimental (puntos), calculado (línea) y diferencia (debajo).

Tabla III-3. Parámetros estructurales y distancias interatómicas ($<3 \text{ \AA}$) correspondientes a CaMn_2O_4 .

	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
Ca1	0.6810(5)	0.1495(1)	0.75000(0)	0.04(4)
Mn	0.2031(3)	0.11150(8)	0.06903(7)	0.10(2)
O1	0.591(1)	0.25000(0)	0.00000(0)	0.080(0)
O2	0.20(2)	0.1852(4)	0.25000(0)	1.160(0)
O3	0.795(1)	0.9713(3)	0.1104(2)	0.700(0)
d(Ca-O1)	2.634(6)	d(Mn-Mn)	2.897(1)	
d(Ca-O2)	2.241(5)	d(Mn-O1)	2.467(3)	
	2.329(5)		1.966(2)	
d(Ca-O3)	2.354(3)	d(Mn-O2)	1.900(2)	
	2.454(3)	d(Mn-O3)	1.944(3)	
	2.354(2)		2.369(3)	
	2.453(3)		1.923(2)	

$a=3.15677(1) \text{ \AA}$, $b=9.99205(2) \text{ \AA}$, $c=9.67643(1) \text{ \AA}$, $V=305.220(1) \text{ \AA}^3$, $R_B=5.61$; $R_{wp}=3.06$; $R_{exp}=3.02$; $\chi^2=1.03$.

• **$\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ tipo NaCl**

En todos los casos, tanto en la serie de muestras reducidas (R, R') como sintetizadas (S), se obtienen fases únicas de elevada cristalinidad. Todos los máximos de difracción pueden asignarse a una celda de simetría cúbica y G.E. $Fm\bar{3}m$, correspondiente

al tipo estructural NaCl. A modo de ejemplo, en la **Figura III-5** se muestran los diagramas de DRX correspondientes a la serie R. La variación de las condiciones de reducción de la muestra CaMnO_3 (**Tabla III-2**) así como el método de preparación de estas fases (serie R y S) no afecta a la cristalinidad, y en el primer caso tampoco a los parámetros de los productos obtenidos.

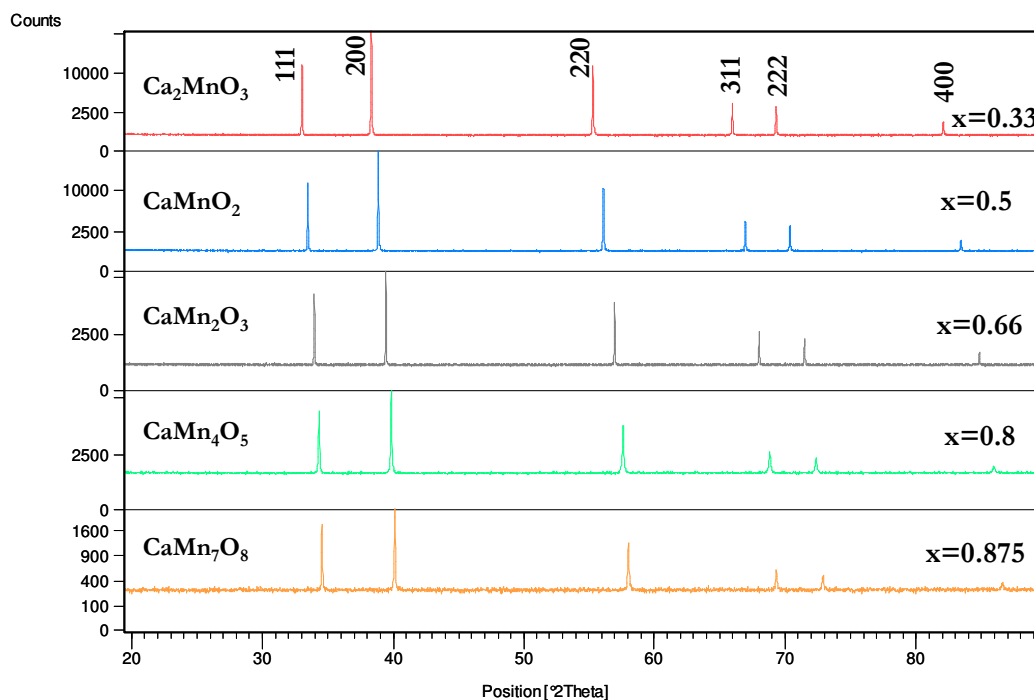


Figura III-5. Diagramas de DRX correspondientes a la serie R- $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$.

En la **Tabla III-4** se recogen el parámetro de red a , el volumen de la celda, los correspondientes valores bibliográficos del CaO ¹⁹ y MnO ²⁰ y los calculados a partir de la expresión $a_{\text{calc}} = x a_{\text{MnO}} + (1-x) a_{\text{CaO}}$. Puede observarse una pequeña variación en el parámetro reticular a , en las muestras de la misma composición de la serie R y S.

En la **Figura III-6** se muestra la variación de los parámetros de red obtenidos en función del contenido en Mn^{2+} . Se observa una disminución prácticamente lineal de ambos parámetros a medida que aumenta el contenido en Mn^{2+} de las muestras, en buen acuerdo con los valores de los radios iónicos del Mn^{2+} [$\text{Mn}^{2+}(\text{VI}) = 0.83 \text{ \AA}$] y del Ca^{2+} [$\text{Ca}^{2+}(\text{VI}) = 1.00 \text{ \AA}$]. Sin embargo, dependiendo del método de preparación de las muestras se observan valores del parámetro reticular, que difieren ligeramente del calculado (línea

¹⁹ B. Reardon, C. Hubbard, TM-14948, Oak Ridge Natl. Lab. Rep. ORNL (U.S.) (1992).

²⁰ S. Sasaki, K. Fujino, Y. Takeuchi, R. Sadanaga, *Acta Crystallogr. A*, **36** (1980) 904.

punteada). Las muestras de la serie S presentan un comportamiento prácticamente lineal para $[\text{Mn}^{2+}] \leq 0.5$, mientras que para $[\text{Mn}^{2+}] > 0.5$ % presenta una desviación negativa. La serie R presenta una desviación positiva de la linealidad en todo el margen de composición estudiado.

Tabla III-4. Parámetros de red, volúmenes de celda, volumen calculado (V_{calc}) y diferencia de volumen (ΔV) correspondientes a las muestras reducidas y sintetizadas, con los extremos de la serie CaO y MnO (valores bibliográficos).

Composición	a_R , Å	V_R , Å ³	a_S , Å	V_S , Å ³	$a_{\text{calc.}}$, Å	$V_{\text{calc.}}$, Å ³	ΔV_R	ΔV_S
CaO^{21}					4.804	110.87	0	0
Ca_2MnO_3	4.691(1)	103.26(1)	4.682(2)	102.60(1)	4.684	102.76	0.13	-0.04
CaMnO_2	4.629(2)	99.19(1)	4.620(7)	98.61(3)	4.622	98.75	0.11	-0.03
CaMn_2O_3	4.567(2)	95.27(1)	4.547(7)	93.99(3)	4.560	94.83	0.11	-0.21
CaMn_4O_5	4.519(5)	92.27(2)	-		4.513	91.91	0.09	-
CaMn_7O_8	4.49(1)	90.56(3)	-		4.486	90.26	0.08	-
MnO^{22}	-	-	-	-	4.440	87.54	0	0

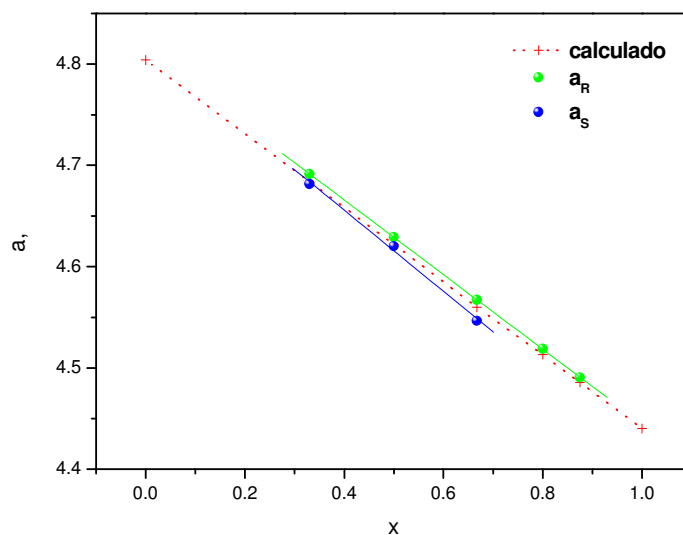


Figura III-6. Variación del parámetro de red con el contenido en Mn en las muestras R- y S- $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$. Línea punteada: ajuste lineal de los datos calculados.

En una disolución sólida ideal los volúmenes molares del soluto y del disolvente deberían ser aditivos, por lo que la mejor forma de visualizar la desviación del comportamiento ideal sería la representación gráfica de ΔV (diferencia entre el volumen molar experimental ($V_{m_{\text{exp}}}$) y el calculado ($V_{m_{\text{calc}}}$) suponiendo aditividad) frente a la composición (**Figura III-7**). Se observa una desviación negativa en las muestras obtenidas por reacción de estado sólido (serie S), que alcanza un máximo para la composición $\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}$. Este resultado está en buen acuerdo con el publicado por C. Otero-Arean y col.⁴. Sin embargo, las muestras preparadas por reducción topotáctica presentan una desviación positiva respecto al comportamiento ideal.

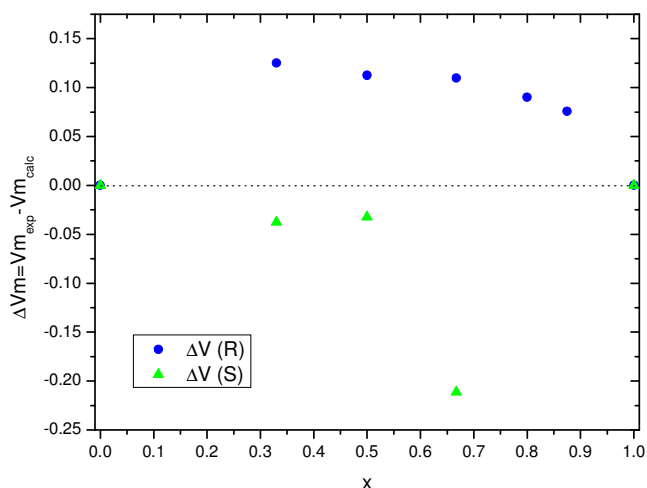


Figura III-7. Variación de volumen ΔV en función de $[\text{Mn}^{2+}]$ ($\Delta V = V_{\text{exp}} - V_{\text{calc}}$).

III.3.2.b. Difracción de neutrones a temperatura ambiente

La información obtenida por DRX indica que se forma una disolución sólida sustitucional en todo el margen de composición en ambas series del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ tipo NaCl. Sin embargo, se observan desviaciones de la linealidad, bien positivas o negativas, dependiendo de las condiciones de preparación de las muestras.

En la estructura tipo NaCl los átomos de Ca y Mn ocupan posiciones atómicas equivalentes en la red. La transformación topotáctica desde el compuesto precursor a estos materiales tipo NaCl implica que los materiales reducidos presenten una distribución catiónica predeterminada por el material de partida. En este sentido, las posiciones catiónicas se mantendrían inalteradas en la disolución sólida tipo NaCl, dando lugar a situaciones de orden entre los cationes Ca/Mn. La DRX no es la técnica adecuada para

abordar este estudio, debido a los valores próximos de los factores atómicos de difusión de los átomos de calcio y manganeso. Sin embargo, como en difracción de neutrones la longitud de Fermi caracteriza la interacción núcleo-núcleo y varía erráticamente a lo largo del sistema periódico, realizamos el estudio de estas muestras por esta técnica, teniendo en cuenta los valores de factor de *scattering* para los dos átomos: Ca: $0.47 \cdot 10^{-12}\text{cm}$ y Mn: $-0.373 \cdot 10^{-2}\text{cm}$.

El estudio por difracción de neutrones se ha llevado a cabo para las muestras reducidas R-CaMnO_2 ($x=0.5$) y $\text{R-CaMn}_2\text{O}_3$ ($x=0.66$) y para todas las muestras de la serie S.

En la **Figura III-8** se muestran los difractogramas recogidos a temperatura ambiente en los que los máximos de difracción se ajustan a una estructura tipo NaCl y G.E. $Fm\bar{3}m$.

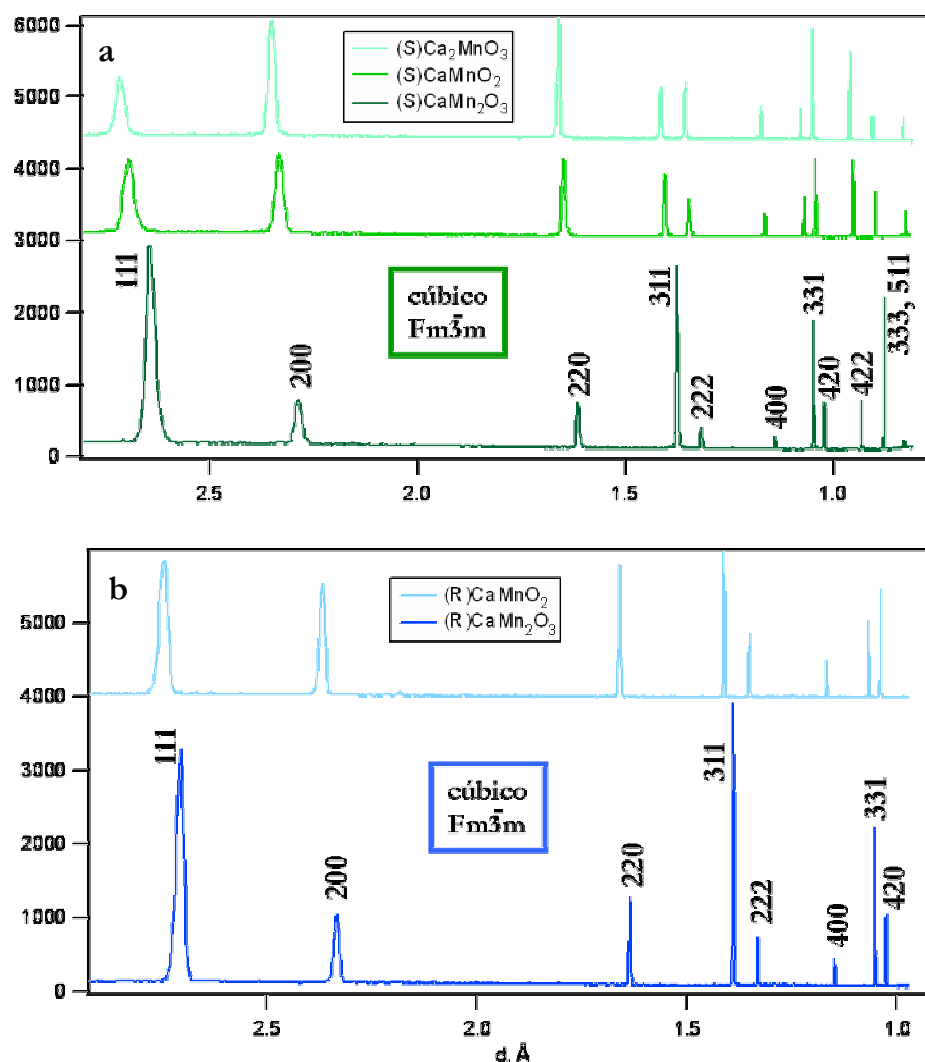


Figura III-8. Diagramas de difracción de neutrones a temperatura ambiente correspondientes a las muestras a) sintetizadas (S) y b) reducidas (R) del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$.

El ajuste de los datos se ha llevado a cabo por el método Rietveld utilizando como modelo de partida este tipo estructural:

	Ca/Mn	O
$Fm\bar{3}m(225)$	4a (0 0 0)	4b($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)

En la **Figura III-9** se muestra, a modo de ejemplo, el ajuste gráfico de los datos para las muestras de composición CaMnO_2 ($x=0.5$) y CaMn_2O_3 ($x=0.66$) de la serie R y S. En la **Tabla III-5** se recogen los parámetros finales correspondientes al refinamiento de estas fases y algunas de las distancias interatómicas seleccionadas ($<3 \text{ \AA}$).

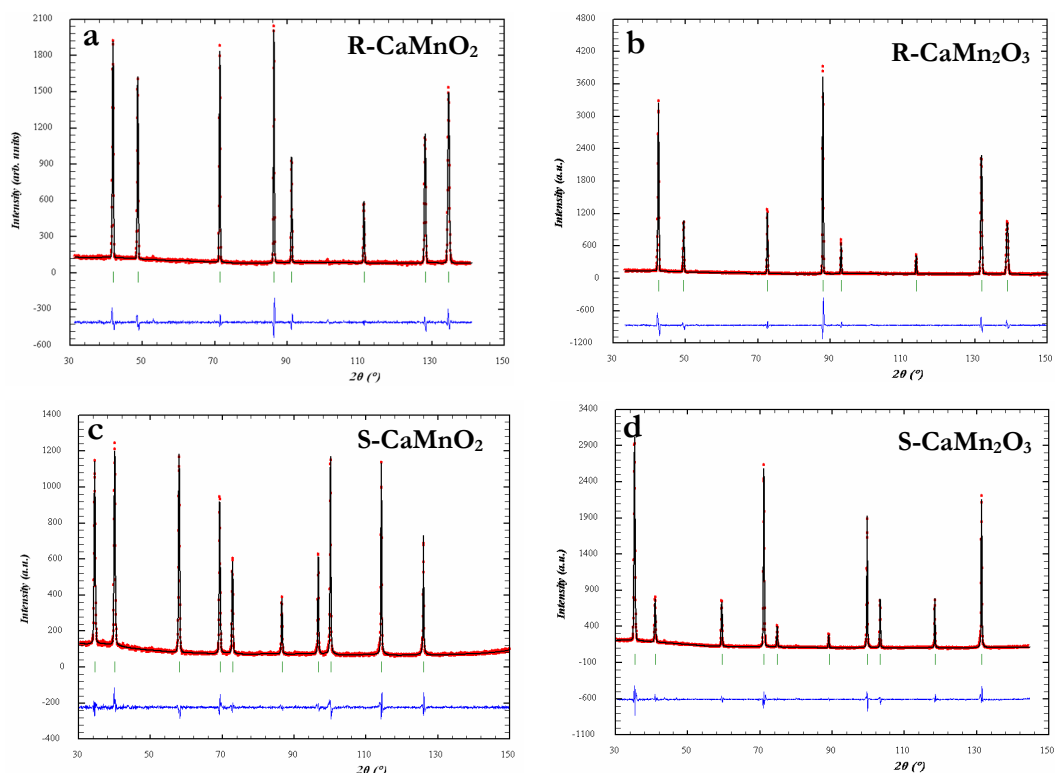


Figura III-9. Resultado gráfico del ajuste de los datos de difracción de neutrones para las muestras de la serie R- a) CaMnO_2 y b) CaMn_2O_3 y series S- c) CaMnO_2 y d) CaMn_2O_3 . Diagrama experimental (puntos), calculado (línea) y diferencia (debajo).

Tabla III-5. Parámetros estructurales correspondientes a las muestras de la serie S (x=0.33, 0.5 y 0.66) y serie R (x=0.5, 0.66).

	S- Ca_2MnO_3	S- CaMnO_2	S- CaMn_2O_3	R- CaMnO_2	R- CaMn_2O_3
G.E.	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
a, Å	4.682(2)	4.647(4)	4.544(2)	4.631(2)	4.562(3)
V, Å³	102.63(1)	100.36(1)	93.81(1)	99.34(1)	94.95(1)
Ocupación	Ca 0.646(1) Mn 0.354(1) O 1.000(0)	Ca 0.550 Mn 0.450 O 1.000	Ca 0.286 Mn 0.714 O 1.000	Ca 0.502 Mn 0.498 O 1.000	Ca 0.333 Mn 0.667 O 1.000
B_{iso}, Å²	Ca/Mn 0.797 O 1.151	Ca/Mn 0.568 O 1.111	Ca/Mn 0.926 O 1.008	Ca/Mn 0.242 O 0.800	Ca/Mn 0.32 O 0.545
Esteq.	$\text{Ca}_{1.94}\text{Mn}_{1.06}\text{O}_3$	$\text{Ca}_{1.10}\text{Mn}_{0.90}\text{O}_2$	$\text{Ca}_{0.86}\text{Mn}_{2.14}\text{O}_3$	$\text{Ca}_{1.00}\text{Mn}_{1.00}\text{O}_2$	$\text{Ca}_{1.00}\text{Mn}_{2.00}\text{O}_3$
Factores de ajuste					
R_B	0.720	1.77	1.64	1.45	2.76
R_{wp}	4.76	5.70	5.37	6.26	7.81
R_{exp}	3.12	3.93	2.78	4.35	4.43
χ²	2.33	2.11	3.72	2.07	3.11
d(Ca/Mn)O, Å	2.341	2.323	2.272	2.316	2.281

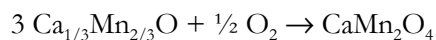
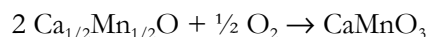
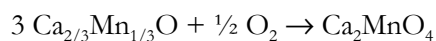
La composición catiónica ha sido estimada a partir del refinamiento de los datos de difracción de neutrones (Tabla III-5). Las muestras sintetizadas presentan una composición ligeramente diferente a la de las muestras de la serie R, ajustándose mejor a la composición nominal estas últimas. Las muestras preparadas por reducción topotáctica de los óxidos precursores presentan una composición que es prácticamente la nominal ya que la síntesis inicial de estos materiales se lleva a cabo por un método de precursores que permite un mayor control de la estequiometría que el tradicional método cerámico, a partir del cual se han obtenido las muestras sintetizadas. Como se verá más adelante, estas pequeñas diferencias en la composición catiónica afectan a las propiedades magnéticas de estos materiales.

Por otro lado, a partir de los datos de difracción de neutrones no hay indicios que sugieran la existencia de un orden adicional Ca/Mn. Por esta razón, se llevará a cabo un estudio microestructural empleando técnicas de sonda local, difracción de electrones y microscopía electrónica de alta resolución.

III.3.3. RE-OXIDACIÓN DE $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$: REVERSIBILIDAD DE LOS PROCESOS REDUCCIÓN-OXIDACIÓN

Con objeto de estudiar la reversibilidad de los procesos de reducción en el sistema Ca-Mn-O, se ha llevado a cabo la oxidación de las muestras tipo NaCl de la serie R, de composición Ca_2MnO_3 , CaMnO_2 y CaMn_2O_3 . La re-oxidación se ha realizado en la electrobalanza Cahn D-200, en una atmósfera estática de oxígeno (1 bar) calentando a una velocidad de $4^\circ \text{C min}^{-1}$ hasta una temperatura máxima de 550°C . La temperatura se mantiene a 550°C hasta obtener un peso constante de la muestra.

La oxidación de las muestras de la disolución sólida R- $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ da lugar nuevamente a la fase de partida de acuerdo con las reacciones:



En la **Figura III-10a y b** se muestra, a modo de ejemplo, las curvas de variación de peso con la temperatura, del proceso de reducción/re-oxidación de los óxidos precursores CaMnO_3 y Ca_2MnO_4 :

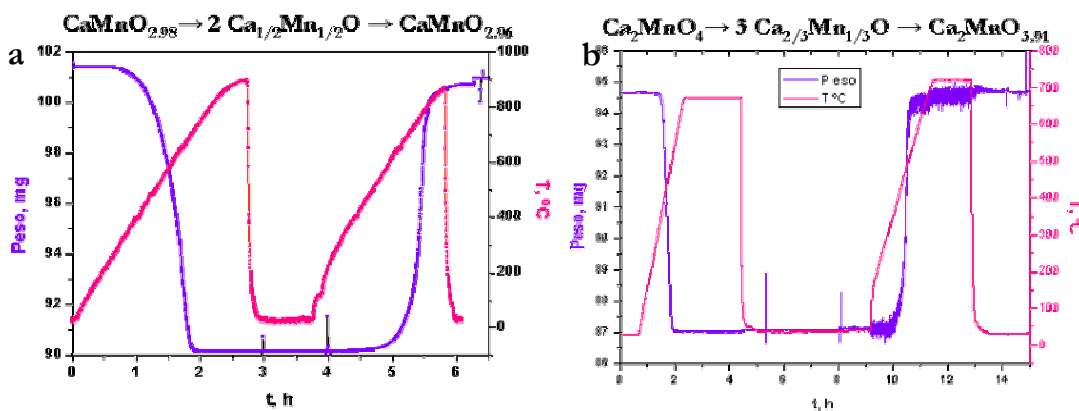
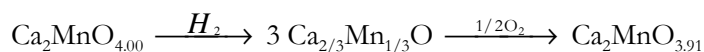
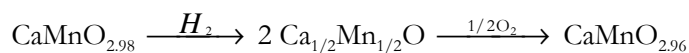


Figura III-10. Representación de la variación de peso en función de la temperatura del proceso reducción re-oxidación de las muestras precursoras a) CaMnO_3 y b) Ca_2MnO_4 .

Puede observarse que tanto el proceso de reducción como el de re-oxidación transcurren con una cinética rápida, y que presentan una pequeña histéresis, obteniéndose las muestras re-oxidadas (OR) con un contenido en oxígeno ligeramente inferior al de las muestras de partida (R) (Tabla III-6).

Tabla III-6. Contenido en oxígeno de los materiales de partida y re-oxidados de la serie R y S.

Serie	Muestras de partida	Muestras re-oxidadas
R	$Ca_2MnO_{4.00}$	OR- $Ca_2MnO_{3.91}$
	$CaMnO_{2.98}$	OR- $CaMnO_{2.96}$
	$CaMn_2O_{3.99}$	OR- $CaMn_2O_{3.93}$
S		OS- $Ca_2MnO_{3.99}$
		OS- $CaMnO_{2.95}$
		OS- $CaMn_2O_{3.98}$

La oxidación de las muestras de serie S- $Ca_{1-x}Mn_xO$ conduce a los mismos productos que la serie R, anteriormente descrita (Tabla III-6). Puede observarse que los contenidos en oxígeno de estas muestras (OS) son ligeramente mayores que los de los materiales OR, obteniéndose materiales oxidados con la subred aniónica prácticamente completa.

En la Figura III-11 se muestra, a modo de ejemplo, la curva de variación de peso con la temperatura del proceso de oxidación de la muestra S- $CaMnO_2$ tipo NaCl.

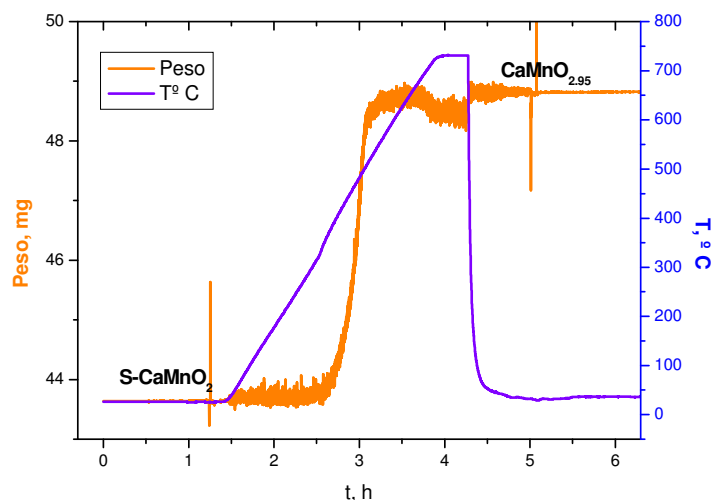


Figura III-11. Representación de la variación de peso en función de la temperatura del proceso de oxidación de S- $CaMnO_2$.

El estudio por DRX de todas las muestras obtenidas como productos de oxidación, indica que siempre se obtiene una única fase que es isoestructural con el óxido precursor de partida. En la **Tabla III-7** se recogen los parámetros de red y volumen de celda de las muestras oxidadas OR y OS.

Tabla III-7. Parámetros de red y volúmenes de celda de las muestras de partida, re-oxidadas y oxidada a partir de las medidas de DRX.

Serie	Muestras de partida		Muestras re-oxidadas	
R	$Ca_2MnO_{4.00}$	a=5.188(1) Å c=24.12(1) Å V=649.63(4) Å ³	OR- $Ca_2MnO_{3.91}$	a=5.190(2) Å c=23.99(3) Å V=646.61(2) Å ³
	$CaMnO_{2.98}$	a=5.281(2) Å b=7.456(3) Å c=5.266(2) Å V=207.37(1) Å ³	OR- $CaMnO_{2.96}$	a=5.269(2) Å b=7.458(3) Å c=5.275(2) Å V=207.30(2) Å ³
	$CaMn_2O_{3.99}$	a=3.151(1) Å b=10.01(3) Å c=9.665(3) Å V=304.74(1) Å ³	OR- $CaMn_2O_{3.93}$	a=3.156(1) Å b=10.01(3) Å c=9.648(3) Å V=304.76(2) Å ³
S			OS- $Ca_2MnO_{3.99}$	a=5.187(2) Å c=23.93(1) Å V=643.83(1) Å ³
			OS- $CaMnO_{2.95}$	a=5.265(2) Å b=7.449(3) Å c=5.267(2) Å V=206.59(2) Å ³
			OS- $CaMn_2O_{3.98}$	a=3.164(1) Å b=10.00(4) Å c=9.699(2) Å V=307.01(2) Å ³

- **Difracción de electrones y microscopía electrónica**

OR- $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.91}$ y OS- $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.99}$. Los diagramas de DE y las imágenes de alta resolución de estas muestras presentan las mismas características de la muestra de partida $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4.0}$ previamente descrita en el apartado **II.4.2.b** de esta memoria.

OR- $\text{CaMnO}_{2.96}$ y OS- $\text{CaMnO}_{2.95}$. El estudio por difracción de electrones y microscopía electrónica de alta resolución pone de manifiesto la presencia de una microestructura en dominios, característica de la perovskita ortorrómbica CaMnO_3 , descrita en el apartado **I.3.2.a**. En este caso los dominios son de menor tamaño (**Figura III-12**) que los observados en el óxido precursor $\text{CaMnO}_{2.98}$ (**Figura I-16**).

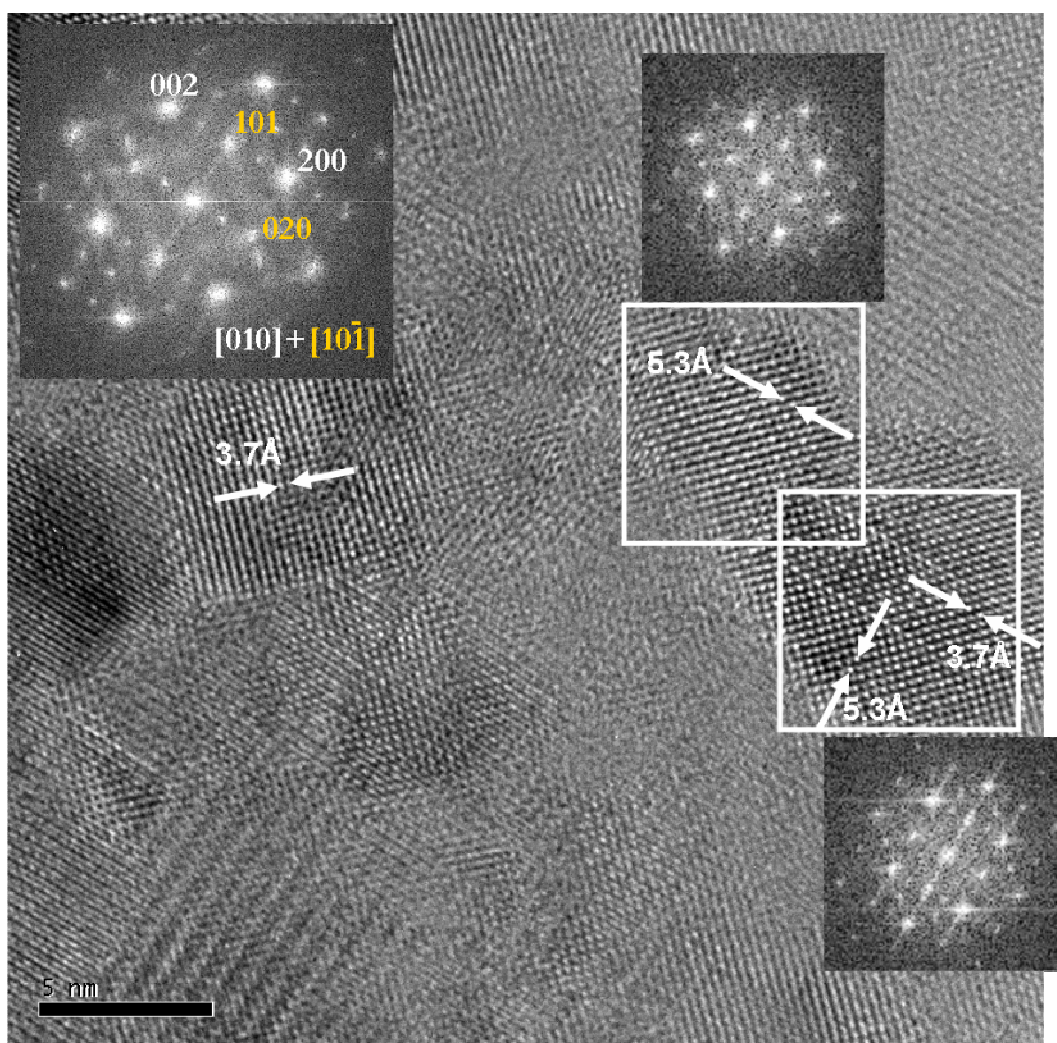


Figura III-12. Imagen de alta resolución a lo largo de $[010]$, con su TF, correspondiente a OS- $\text{CaMnO}_{2.95}$.

Es necesario recordar que estas muestras obtenidas en el proceso de oxidación presentan menor contenido en oxígeno que el óxido precursor de composición $\text{CaMnO}_{2.98}$ y una menor distorsión ortorrómbica (**Tabla III-7**), dando lugar a dominios de menor tamaño que los observados en la muestra CaMnO_3 .

OR- $\text{CaMn}_2\text{O}_{3.93}$ y OS- $\text{CaMn}_2\text{O}_{3.98}$. Tanto estas muestras como el óxido precursor $\text{CaMn}_2\text{O}_{4.0}$ presentan los mismos diagramas SAED que pueden ser asignados de acuerdo con una celda de simetría ortorrómbica $Pbcm$ (**Figura III-13a** y **Tabla III-7**). En la **Figura III-13b** se muestra, a modo de ejemplo, la imagen de alta resolución a lo largo del eje de zona $[100]$. Se observa un material aparentemente ordenado con distancias interplanares 9.7 y 5.0 Å correspondientes a los espaciados d_{001} y d_{020} , respectivamente.

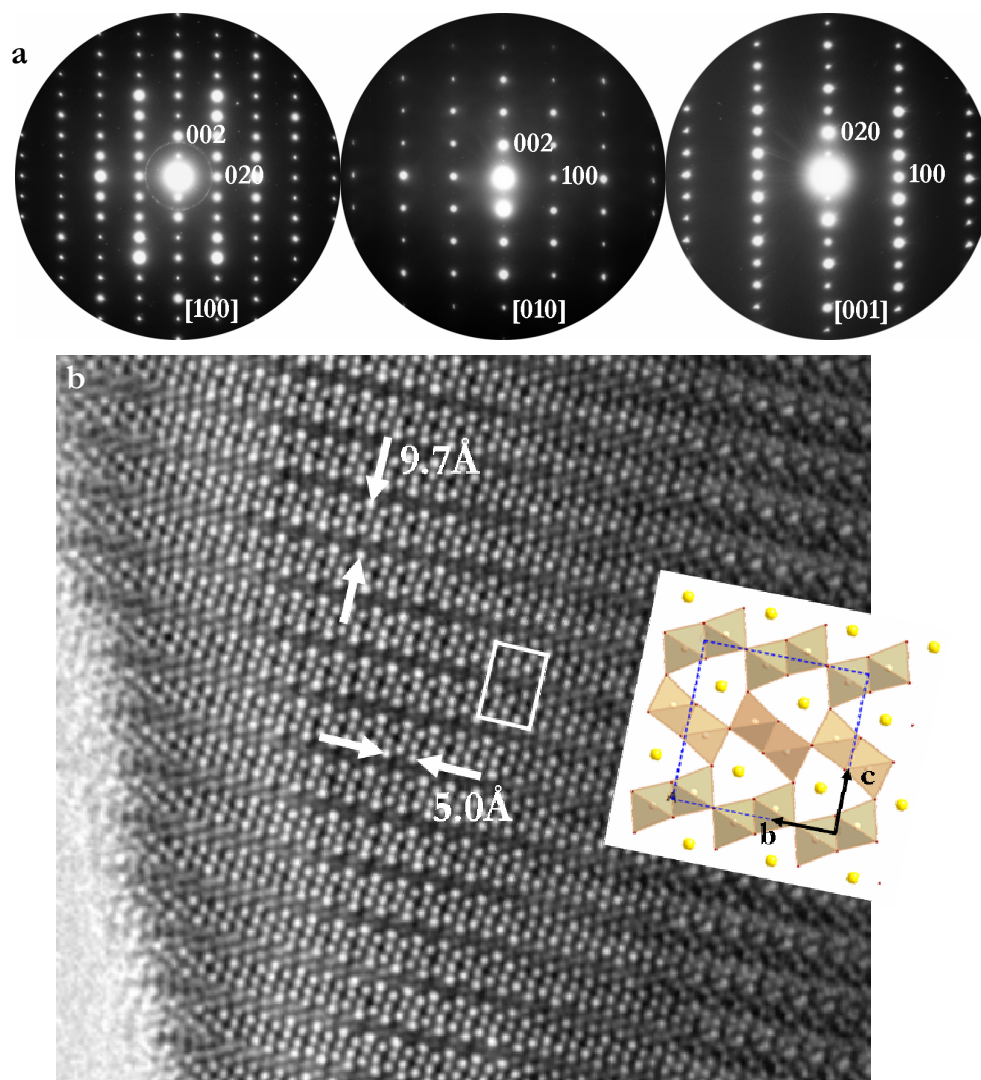


Figura III-13. Diagramas SAED a lo largo de los ejes de zona $[100]$, $[010]$ y $[001]$ para la muestra $\text{CaMn}_2\text{O}_{4.0}$; b) Imagen de alta resolución correspondiente al eje de zona $[100]$ y su correspondiente TF.

Del conjunto de estos resultados podemos decir que, tanto las muestras de la serie R como las de la serie S, se oxidan para dar lugar a fases únicas de óxidos mixtos donde se mantiene la relación catiónica Ca/Mn de las muestras de partida y en los que el Mn se encuentra en estado de oxidación +4. Este proceso transcurre con una cinética rápida obteniéndose productos de composición aniónica ligeramente diferente en las dos series. Estas pequeñas variaciones de composición (**Tabla III-6**) pueden ser atribuidas al método de preparación utilizado. Los materiales obtenidos por reducción topotáctica han sido sometidos a distintos tratamientos térmicos a altas temperaturas para obtener previamente los materiales precursores, por lo que presentan menor reactividad que los obtenidos directamente a partir de CaO y MnO. En este sentido, bajo las mismas condiciones experimentales de oxidación, los materiales de la serie R presentan valores menores de composición en oxígeno que los de la serie S. Estas diferencias en la historia térmica del material deben reflejarse en la morfología de las partículas y por tanto en su reactividad.

III.3.4. $\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$ (S y R): ESTUDIO MICROESTRUCTURAL (DE Y HREM). Reducción topotáctica $\text{CaMnO}_3 \leftrightarrow \text{CaMnO}_2$

Los resultados de DE indican que las características de las muestras de composición $\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$ son idénticas independientemente de la ruta de síntesis utilizada.

En la **Figura III-14a** se muestra el diagrama SAED correspondiente al eje de zona [001] para la muestra obtenida por reducción topotáctica (R). Todas las reflexiones se pueden asignar, de acuerdo con los datos obtenidos de DRX, a una celda cúbica ($Fm\bar{3}m$) y $a=4.62 \text{ \AA}$. En la **Figura III-14b** se muestra la imagen de alta resolución correspondiente, donde se observa un material aparentemente ordenado con distancias interplanares de 2.3 \AA correspondientes a los espaciados d_{200} y d_{020} . Sin embargo, un análisis del contraste de la imagen muestra la presencia de puntos brillantes de distinta intensidad que pudieran deberse a un cierto orden catiónico a corto alcance.

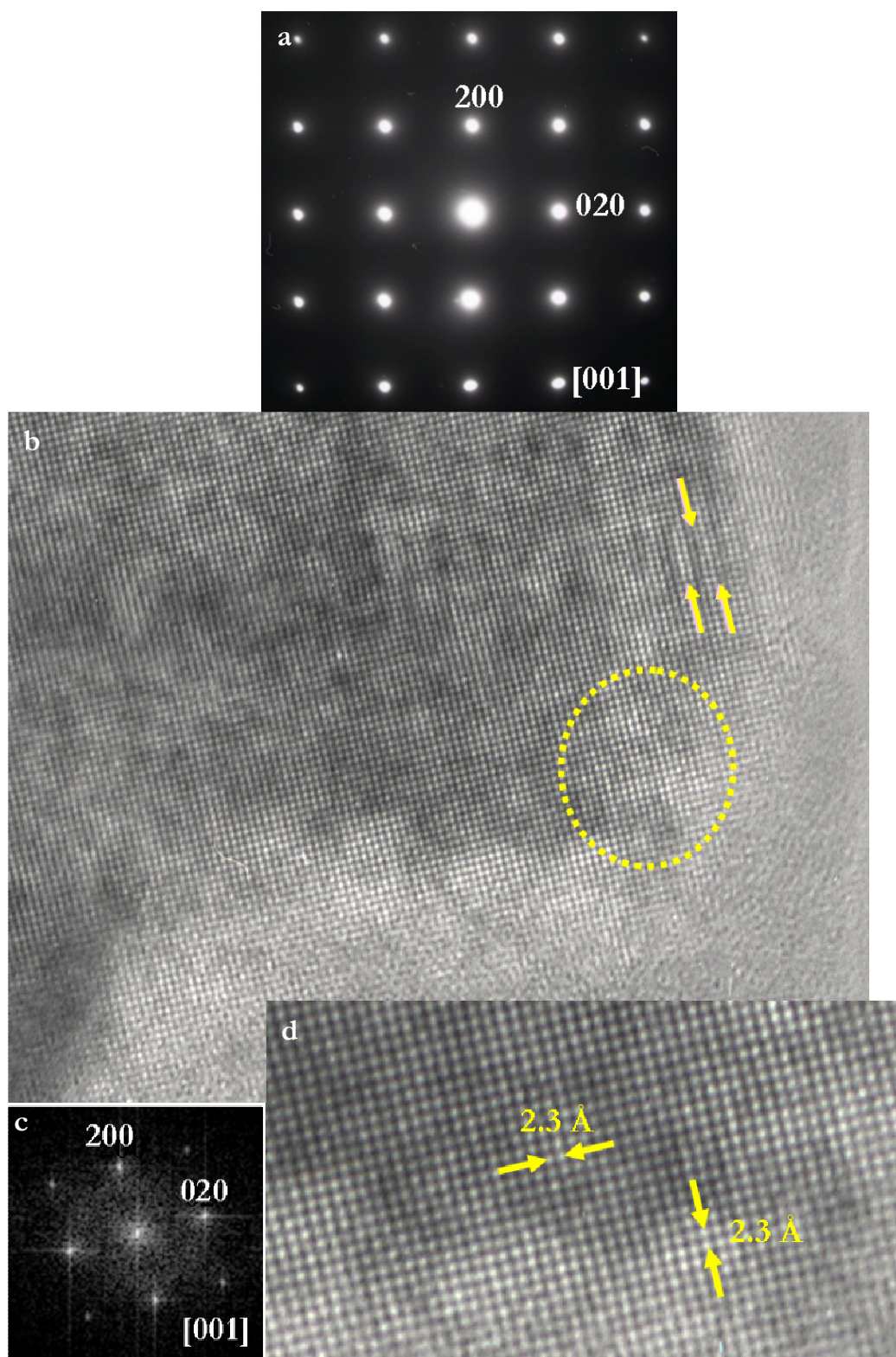


Figura III-14. a) Diagrama SAED b) HREM correspondientes a la muestra $\text{R-Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$ a lo largo del eje de zona $[001]$; c) TF correspondiente y d) ampliación de una zona de la imagen.

En el diagrama SAED correspondiente al eje de zona $[1\bar{1}\bar{2}]$ (**Figura III-15**) se observa, además de las reflexiones características de una celda cúbica $Fm\bar{3}m$, máximos “extra” de difracción difusa que doblan la dirección $(311)^*$ y equivalentes. La intensidad de los máximos difusos varía en los diferentes cristales observados, tanto en la muestra obtenida por reducción (R) como la sintetizada (S).

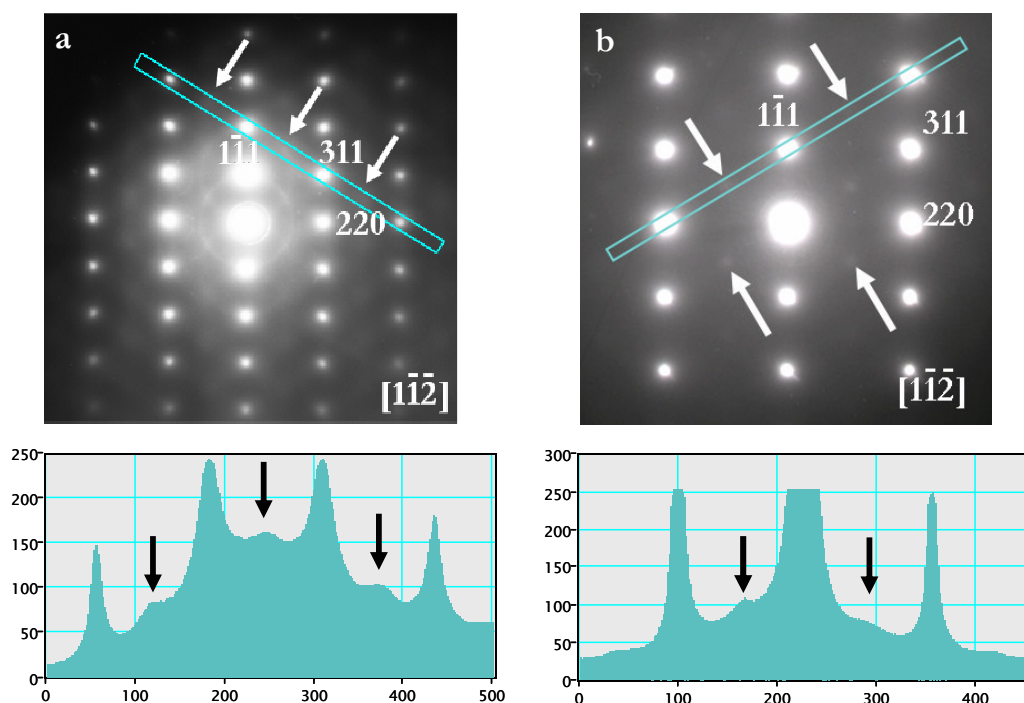


Figura III-15. Diagramas SAED a lo largo del eje de zona $[1\bar{1}\bar{2}]$ y perfiles de intensidad (dirección indicada en el diagrama SAED) correspondientes a: a) S- $\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$ y b) R- $\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$.

La presencia de estos máximos extra de difracción difusa puede asociarse a la existencia de un cierto orden catiónico Ca-Mn a corto alcance. Se han adquirido imágenes de los cristales en esta proyección, utilizando la técnica de campo oscuro, que consiste en seleccionar un máximo de difracción determinado mediante la apertura objetivo para formar la imagen. De esta forma, se pueden determinar las zonas específicas que dan lugar a ese máximo de difracción. Las imágenes de campo oscuro, formadas a partir de la reflexión extra que dobla la dirección $[311]^*$, indican que los cristales, tanto de la muestra (R) como de la (S) presentan una microestructura en dominios. En la **Figura III-16** y **Figura III-17** se muestran las imágenes de campo oscuro correspondientes a las muestras S- y R- $\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$, respectivamente.

Las zonas más brillantes en la imagen corresponden a dominios donde existe un cierto orden catiónico Ca/Mn en la celda tipo NaCl, mientras que en las otras zonas (no brillantes) se mantiene la estructura básica cúbica. El tamaño de estos dominios, estimado a partir de un perfil de intensidades en la imagen, (**Figura III-16c** y **Figura III-17c**) es similar en ambas muestras, y varía entre 1-3 nm.

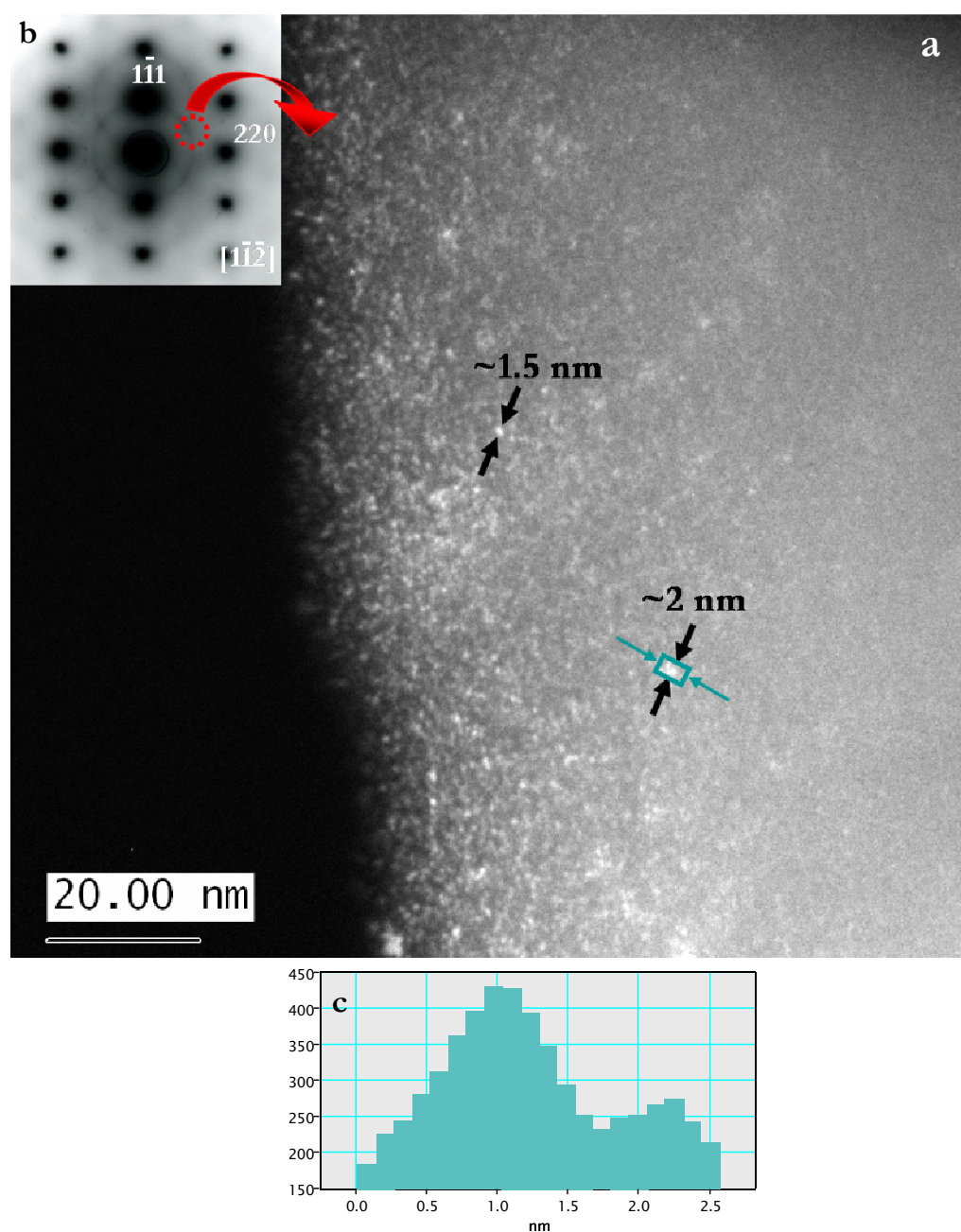


Figura III-16. a) Imagen de campo oscuro correspondiente a la muestra S-CaMnO_2 formada a partir de la reflexión extra que dobla la dirección $[311]^*$; b) diagrama SAED correspondiente y c) perfil de intensidades indicando el tamaño de los dominios.

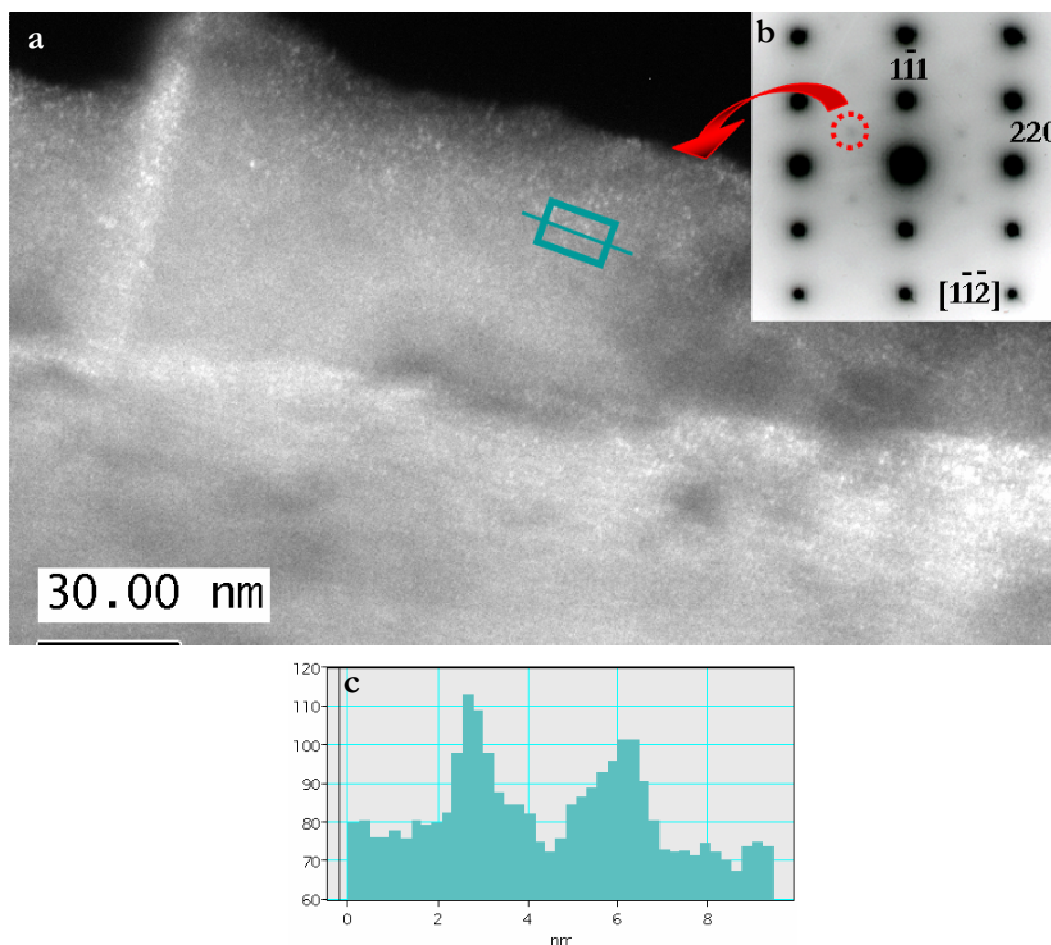


Figura III-17. a) Imagen de campo oscuro correspondiente a la muestra R-CaMnO_2 formada a partir de la reflexión extra que dobla la dirección $(311)^*$; b) diagrama SAED correspondiente y c) perfil de intensidades indicando el tamaño de los dominios.

Llegados a este punto es necesario recordar que los datos obtenidos por DRX y DN indican que estas muestras son materiales monofásicos de simetría cúbica y estructura tipo NaCl. Estos dominios de orden catiónico podrían relacionarse con la existencia de Mn en distintos estados de oxidación que pudieran estabilizar fases con orden a corto alcance dentro de una matriz tipo NaCl. En este sentido, y con objeto de comprobar el estado de oxidación medio del Mn en estos cristales, que de acuerdo con los datos de ATG es $2+$, se ha realizado un estudio de estas muestras mediante espectroscopia de pérdida de energía (EELS). Se realizará un estudio de los bordes de absorción $\text{L}_{2,3}$ del Mn ya que, en los metales de la primera serie de transición, estas pérdidas de energía son debidas a tránsitos electrónicos desde niveles ocupados $2p$ a niveles vacíos $3d$ y reflejan, por tanto, el estado de oxidación en el que se encuentra el Mn.

Los espectros EELS han sido obtenidos en modo difracción con un ángulo de incidencia $\beta=11$ mrad acumulando 3 espectros con tiempo de adquisición de 3 segundos y con una dispersión de energía de 0.5 eV/píxel.

Se han adquirido espectros EELS en los cristales anteriormente estudiados por DE (**Figura III-15**) de las muestras S y R- CaMnO_2 . Los espectros recogidos son similares en ambos materiales y, a modo de ejemplo, en la **Figura III-18a** se muestra el correspondiente a la muestra S- CaMnO_2 . Así mismo se han recogido espectros EELS del óxido MnO estequiométrico (**Figura III-18b**) con el fin de compararlos con los de nuestros materiales. Este óxido ha sido obtenido por reducción controlada del MnO comercial (que puede presentar hasta un 30% de Mn^{3+}) hasta la composición de MnO estequiométrica, con el fin de asegurar que el estado de oxidación del Mn es 2+.

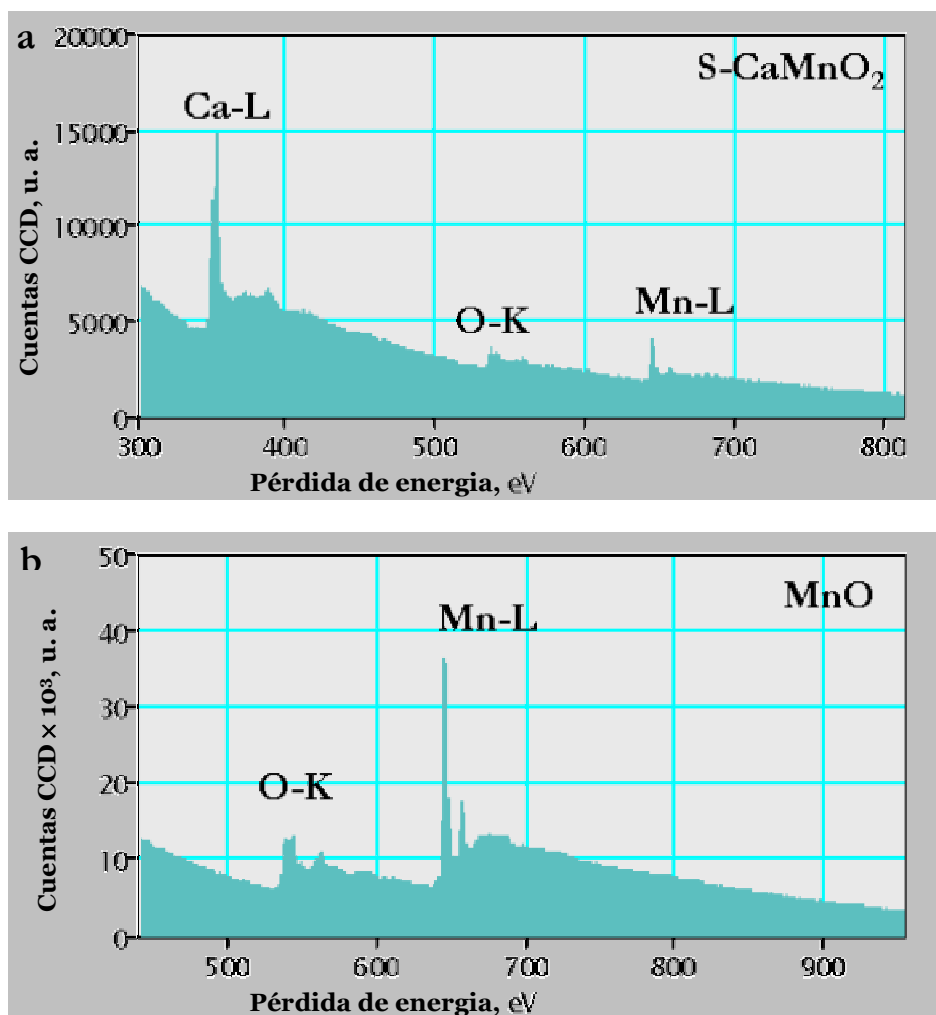


Figura III-18. Espectros EELS correspondientes a la muestra a) S- CaMnO_2 y b) MnO.

En la **Figura III-19** se muestra una ampliación de la figura anterior, después de la sustracción del fondo, donde se observan los espectros del borde $\text{Ca-L}_{2,3}$ (**Figura III-19a**), $\text{Mn-L}_{2,3}$ (**Figura III-19b**) y O-K (**Figura III-19c**). Así mismo en la **Figura III-19d** y **e** se muestran los espectros del borde $\text{Mn-L}_{2,3}$ y O-K del MnO.

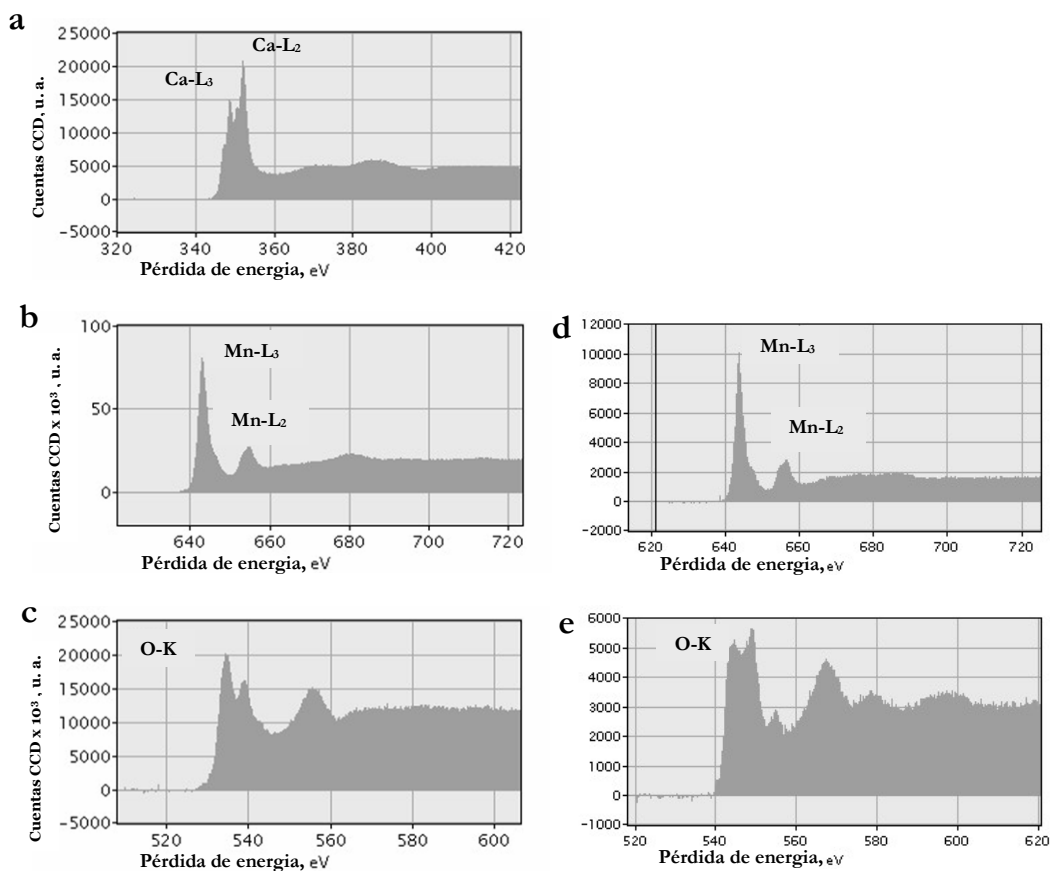


Figura III-19. Espectros EELS correspondientes a los bordes de absorción a) $\text{Ca-L}_{2,3}$; b) $\text{Mn-L}_{2,3}$ y c) O-K de S-CaMnO_2 y del MnO: d) $\text{Mn-L}_{2,3}$ y e) O-K.

En la **Tabla III-8** se recogen los valores de energía para los bordes de absorción de $\text{Ca-L}_{2,3}$, $\text{Mn-L}_{2,3}$ y O-K de las muestras y del MnO preparado, así como de los datos recogidos en bibliografía para MnO^{21} y CaO^{22} . Los datos obtenidos para las muestras S y R- CaMnO_2 y MnO preparado están en buen acuerdo con los publicados para el Mn^{2+} y el Ca^{2+} en el MnO^{21} y CaO^{22} , respectivamente.

²¹ H. K. Schmid, W. Mader, *Micron* **37** (2006) 426.

²² K. A. Mkhoyan, J. Solcox, M. A. McGuire, F. J. Disalvos, *Phil. Mag.* **86** (2006) 2907.

Tabla III-8. Pérdida de energía del borde de absorción de $\text{Ca-L}_{2,3}$, $\text{Mn-L}_{2,3}$ y O-K de las muestras S-CaMnO_2 , R-CaMnO_2 y MnO en comparación con los datos publicados.

	S-CaMnO_2	R-CaMnO_2	MnO	$\text{MnO}_{\text{bibl}^{21}}$	$\text{CaO}_{\text{bibl}^{22}}$
Energía O-K, eV	539.5	540.0	543.0	540.0	≈ 538
	535.5	534.5	537.5	535.0	534
Energía Ca-$\text{L}_{2,3}$, eV	352.5	351.0	-	-	350.5
	349.5	347.5	-	-	347.1
Energía Mn-$\text{L}_{2,3}$, eV	655.5	653.5	656.0	652.7	-
	644.5	642.5	644.5	641.2	

Los valores de pérdida de energía del borde de absorción $\text{L}_{2,3}$ correspondiente al Mn están en buen acuerdo con los publicados en bibliografía para el MnO , sin embargo para determinar el estado de oxidación del Mn sin ambigüedad, es necesario comparar la diferencia de energía $\Delta E(\text{L}_2\text{-L}_3)$ y la relación de intensidades integradas (L_3/L_2). Estos datos, recogidos en la **Tabla III-9**, están en buen acuerdo con los publicados por Schmidt y col. para el Mn en estado de oxidación 2+, y difieren claramente de los correspondientes al $\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_3$ ($\Delta E(\text{L}_2\text{-L}_3) = 10.8$ eV, $I(\text{L}_3\text{-L}_2) = 2.4$ y al Mn^{4+}O_2 ($\Delta E(\text{L}_2\text{-L}_3) = 10.2$ eV, $I(\text{L}_3\text{-L}_2) = 2.0$).

Tabla III-9. Diferencia de energía y relación de intensidades integradas entre los bordes de absorción L_3 y L_2 del Mn para las muestras S- y R-CaMnO_2 , MnO y datos publicados por Schmid y col.²¹ para al MnO .

	S-CaMnO_2	R-CaMnO_2	MnO	MnO^{21}
$\Delta E \text{ Mn}(\text{L}_2\text{-L}_3)$, eV	11.7	11.3	11.6	11.5
Relación intensidades Integradas $\text{Mn}(\text{L}_3/\text{L}_2)$	4.3	-	4.1	3.9

El conjunto de estos resultados parece indicar que el proceso de reducción del óxido CaMnO_3 con estructura tipo perovskita al óxido CaMnO_2 con estructura tipo NaCl, transcurre por un mecanismo topotáctico. En este proceso las subredes catiónicas permanecen prácticamente inalteradas dando lugar a orden catiónico a corto alcance en las fases $\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$ tipo NaCl. Este orden catiónico no está condicionado por el proceso de reducción topotáctico sino que es inherente a esta disolución sólida $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ tipo NaCl, para determinados valores de x.

- Reducción topotáctica CaMnO_3 (Perovskita) \leftrightarrow CaMnO_2 (tipo NaCl)

En la **Figura III-20** se muestran las celdas unidad correspondientes a la estructura tipo perovskita y a la del tipo estructural NaCl, en la que las posiciones correspondientes al catión metálico están ocupadas estadísticamente por Ca y Mn.

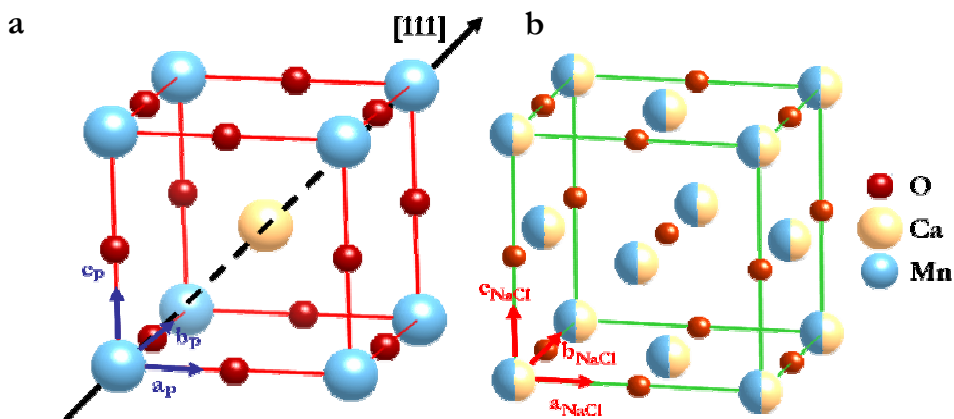


Figura III-20. a) Celda unidad cúbica de la estructura tipo perovskita (a_p); b) Celda unidad cúbica de la estructura tipo NaCl (a_{NaCl}).

La distribución catiónica de la perovskita, que presenta orden $\dots\text{Mn-Ca-Mn}\dots$ a lo largo de las diagonales del cubo, conduciría a una celda NaCl donde los cationes Ca/Mn se distribuyen de forma ordenada siguiendo la secuencia $\dots\text{Ca-Mn-Ca-Mn}\dots$, a lo largo de la dirección del empaquetamiento (**Figura III-21**). Esta distribución ordenada de los cationes da lugar a una celda romboédrica de composición $\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$ ($Z=4$) que se relaciona con la cúbica tipo NaCl mediante la expresión: $a_R = \sqrt{2} a_{\text{NaCl}}$.

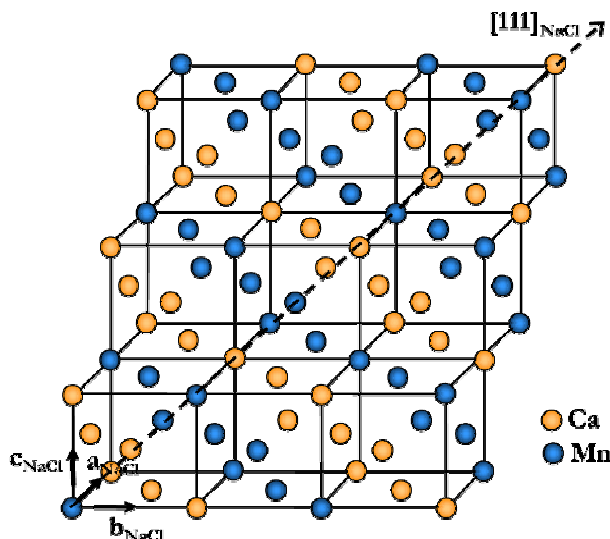


Figura III-21. Distribución ordenada $\dots\text{Ca-Mn-Ca}\dots$ a lo largo de la dirección de empaquetamiento en una red tipo NaCl.

La **Figura III-22a** muestra la estructura tipo perovskita y la **Figura III-22b** la correspondiente al tipo estructural NaCl con orden en la subred catiónica. La relación entre las subredes catiónicas en ambas estructuras puede observarse gráficamente en las subceldas de simetría romboédrica (dibujadas en color rojo). Los parámetros de ambas subceldas así como las relaciones cristalográficas que pueden establecerse entre éstas, se recogen en la **Tabla III-10**. Es importante señalar que la métrica de ambas subceldas romboédricas es muy próxima, 6.58 y 6.55 Å, respectivamente.

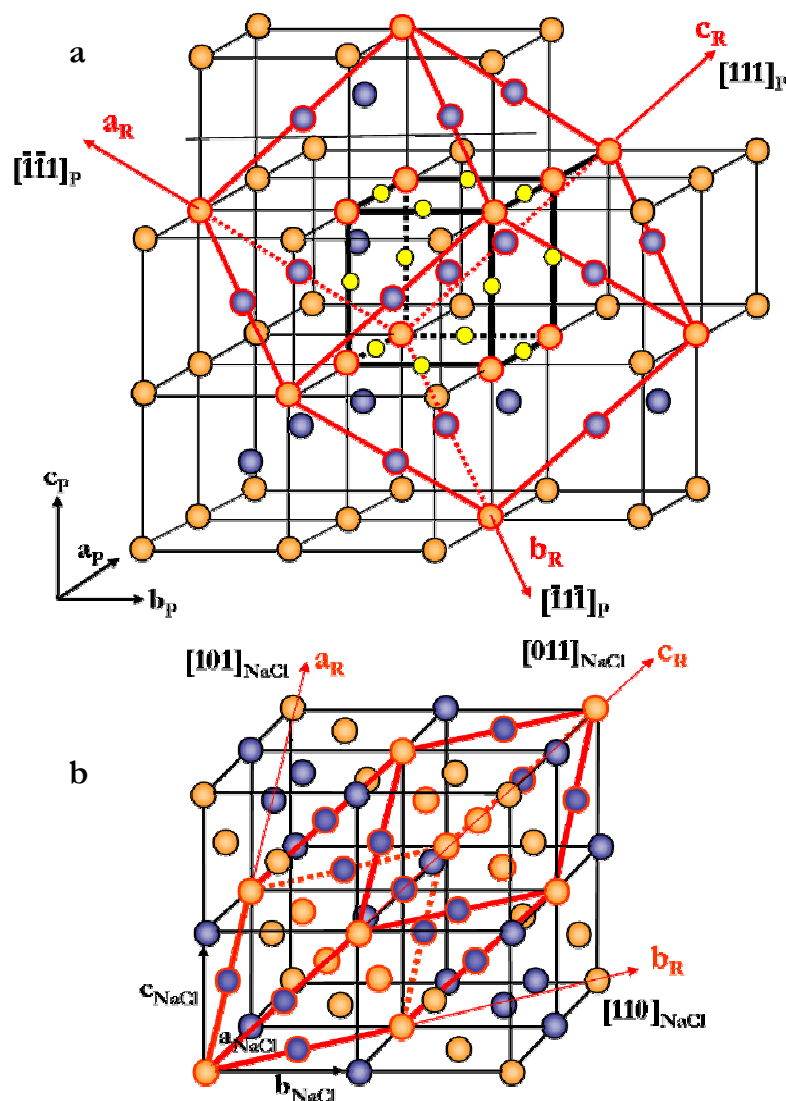


Figura III-22. a) Celda unidad cúbica de la estructura tipo perovskita (a_p). Se representa en rojo la red de simetría romboédrica ($a_R \approx \sqrt{3} a_p$). b) Celda unidad cúbica de la estructura tipo NaCl (a_{NaCl}). En rojo se representa la celda unidad romboédrica ($a_R \approx \sqrt{2} a_{NaCl}$).

Tabla III-10. Parámetros y relaciones cristalográficas de las celdas romboédrica y cúbica en la perovskita y NaCl.

Perovskita	NaCl
$a_R \parallel [\bar{1} \bar{1} 1]_P$	$a_R \parallel [101]_{\text{NaCl}}$
$b_R \parallel [\bar{1} 1 \bar{1}]_P$	$b_R \parallel [110]_{\text{NaCl}}$
$c_R \parallel [111]_P$	$c_R \parallel [011]_{\text{NaCl}}$
$a_R \approx (\sqrt{3})a_P^* \approx 6.58 \text{ \AA}$	$a_R \approx (\sqrt{2})a_{\text{NaCl}}^{**} \approx 6.55 \text{ \AA}$
$\alpha \approx 60^\circ$	$\alpha \approx 60^\circ$

* $a_P (\text{CaMnO}_3) \approx 3.8 \text{ \AA}$

** $a_{\text{NaCl}} = \frac{1}{2} \cdot [a_{\text{MnO}} + a_{\text{CaO}}] = 4.628 \text{ \AA}$

Con este orden catiónico, la reducción de la perovskita $\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ a la fase tipo NaCl $\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$, implica la eliminación de 2 de cada tres átomos de oxígeno y la difusión del tercero, a una posición sin ocupar, a lo largo de las diagonales de la perovskita cúbica entre los átomos de Ca y Mn (es decir, diagonales de la celda romboédrica tipo NaCl). Este mecanismo se puede visualizar de forma sencilla en la **Figura III-23**, donde se muestra la celda unidad perovskita y la estructura tipo NaCl con orden. La reducción de la perovskita a la fase tipo NaCl implica la eliminación de dos átomos de oxígeno de las posiciones $(\frac{1}{2}, 0, 0)_P$, $(0, \frac{1}{2}, 0)_P$ y $(0, 0, \frac{1}{2})_P$ y la “difusión” hacia la posición sin ocupar $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})_P$, sin que se altere de forma significativa la subred catiónica del Ca/Mn.

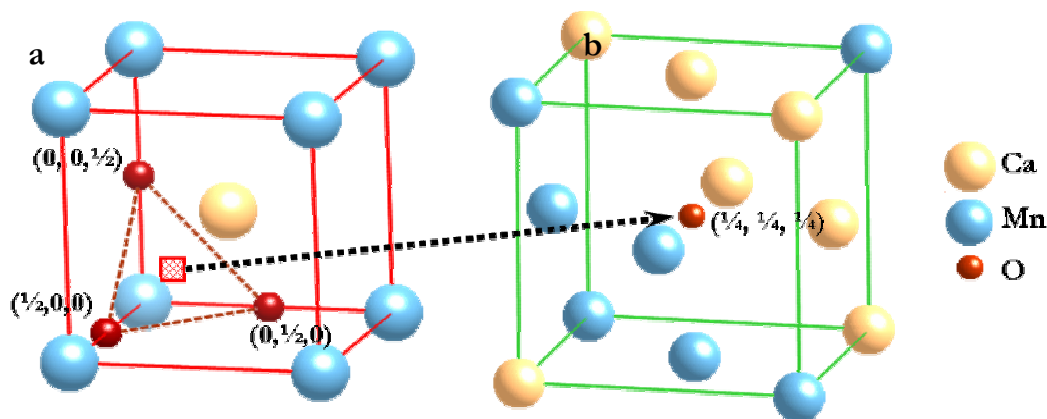


Figura III-23. a) Celda unidad cúbica tipo perovskita; b) estructura tipo NaCl con orden Ca/Mn.

En la **Figura III-24a** se representa la celda unidad romboédrica de composición $Ca_4Mn_4O_{12}$ ($Ca_{0.5}Mn_{0.5}O_{1.5}$), correspondiente a la perovskita cúbica y en la **Figura III-24b** la celda unidad romboédrica correspondiente a la estructura tipo NaCl de composición $Ca_4Mn_4O_8$ ($Ca_{0.5}Mn_{0.5}O$).

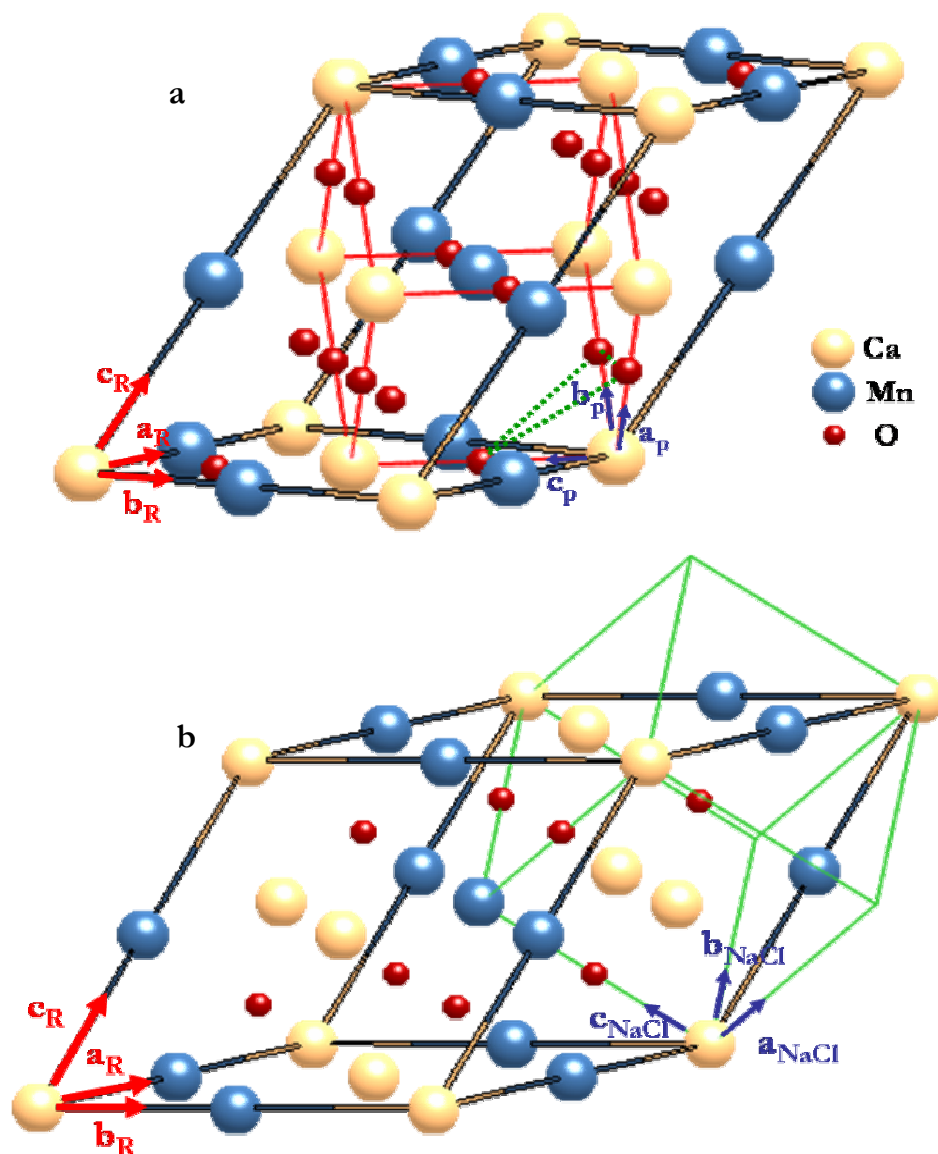


Figura III-24. Celdas unidad romboédricas correspondientes a la perovskita cúbica a) y b) al tipo NaCl.

La celda unidad de la estructura tipo NaCl con el orden catiónico indicado, no presenta simetría cúbica, sino romboédrica, G.E. $R\bar{3}$, y parámetro de celda $a \approx a_{NaCl} \sqrt{2}/2 \approx 3.26 \text{ \AA}$ $c \approx 2\sqrt{3} a_{NaCl} \approx 16.02 \text{ \AA}$.

Esta distorsión romboédrica no se aprecia en los diagramas de difracción de rayos X. Sin embargo, por difracción de electrones se observa, en ciertas proyecciones (**Figura III-15**), la presencia de máximos extra de difracción difusa que doblan la dirección $(311)_c^*$ y equivalentes. Estos máximos pueden asignarse a una celda de simetría romboédrica donde los cationes Ca/Mn no se encuentran distribuidos al azar en las posiciones metálicas de la estructura tipo NaCl cúbica, sino que se encuentran ordenados a lo largo de la dirección $[111]$ de la NaCl dando lugar a una celda de simetría romboédrica. Por otro lado, la imagen de campo oscuro indica que este material presenta una microestructura en dominios que sugiere que el orden catiónico Ca-Mn se establece a corto alcance en dominios de orden de tamaño reducido (~ 2 nm). Puesto que las direcciones $[111]_{\text{NaCl}}$ son equivalentes, cada una puede dar lugar a un dominio, obteniéndose en un mismo cristal diferentes regiones que corresponden a distintos dominios (**Figura III-25**). Esta microestructura en nanodominios daría como resultado una simetría media cúbica, para el óxido CaMnO_2 , en buen acuerdo con los datos obtenidos por DRX y DN.

Es necesario recordar que el estudio microestructural de la muestra $\text{S-Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$, preparada a partir de los óxidos CaO y MnO, indica un comportamiento análogo a la muestra obtenida por reducción topotáctica, observándose dominios de orden Ca-Mn en la subred catiónica. Este resultado indica que el orden catiónico es inherente al óxido de composición $\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$ y no está asociado con el proceso de reducción topotáctico.

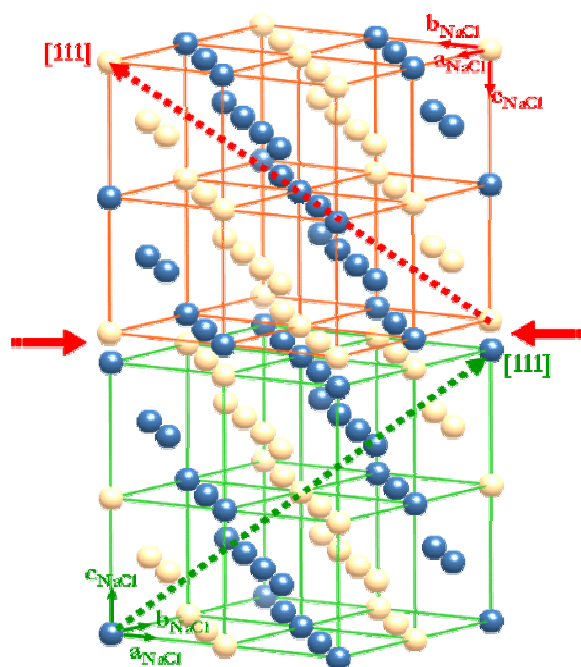


Figura III-25. Representación esquemática de dos dominios en la fase $\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$.

III.3.5. $\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.66}\text{O}$ (S y R): ESTUDIO MICROESTRUCTURAL (DE Y HREM). Relación estructural $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{CaMn}_2\text{O}_3$ (tipo NaCl)

Las muestras de composición $\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.66}\text{O}$ (CaMn_2O_3) presentan las mismas características microestructurales independientemente del método de preparación utilizado. Como en el caso anterior, todos los diagramas SAED se pueden asignar de acuerdo con una celda cúbica tipo NaCl de parámetro $a=4.56 \text{ \AA}$. Sin embargo, una vez mas se observa en ciertas direcciones la presencia de máximos de difracción extra o difracción difusa que doblan la dirección $(311)^*$ y equivalentes como se observa en el SAED de la **Figura III-26** correspondiente a la muestra R.

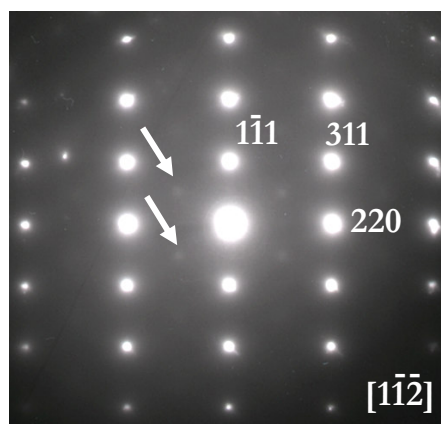


Figura III-26. Diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[1-1-2]$ correspondiente a la muestra R- $\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.66}\text{O}$.

En la **Figura III-27a** se muestra el diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[001]$, donde únicamente aparecen los máximos más intensos característicos de la subcelda cúbica. En la **Figura III-27b** se muestra la imagen de alta resolución correspondiente donde se observa un material aparentemente ordenado. Sin embargo, el análisis más detallado del contraste de la imagen sugiere la presencia de puntos brillantes de distinta intensidad que pudieran asociarse nuevamente con un cierto orden catiónico a corto alcance. La TF de la imagen muestra la presencia de difracción difusa paralela a la dirección $(020)^*$ y que corta en $1/2$ a $(200)^*$. La intensidad y la extensión de la difracción difusa varía dentro de un cristal y de un cristal a otro, lo que parece indicar que el orden en la subred catiónica se establece en dominios de tamaño variable. La misma situación se encuentra en la imagen de alta resolución correspondiente al mismo eje de zona de la muestra S- $\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.66}\text{O}$ (**Figura III-28a**), donde se observa nuevamente un material aparentemente ordenado. En la ampliación de la imagen (**Figura III-28b**) se muestra una zona donde se observan

contrastes de puntos brillantes de distinta intensidad que doblan la dirección $(220)^*$ como se ve en la TF correspondiente.

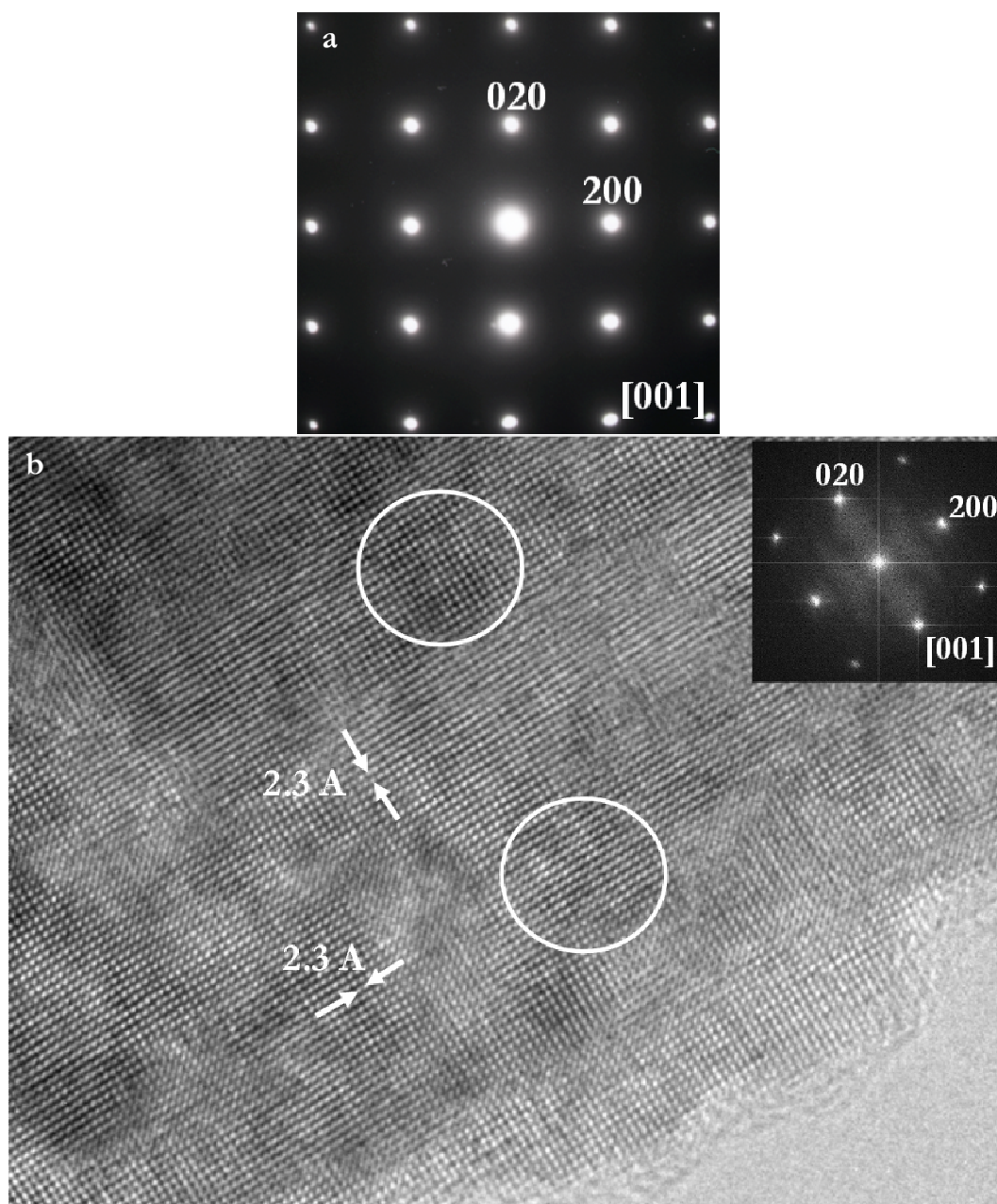


Figura III-27. a) Diagrama SAED y b) Imagen de alta resolución con su TF correspondientes a la muestra $\text{R-Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.66}\text{O}$ a lo largo del eje de zona $[001]$.

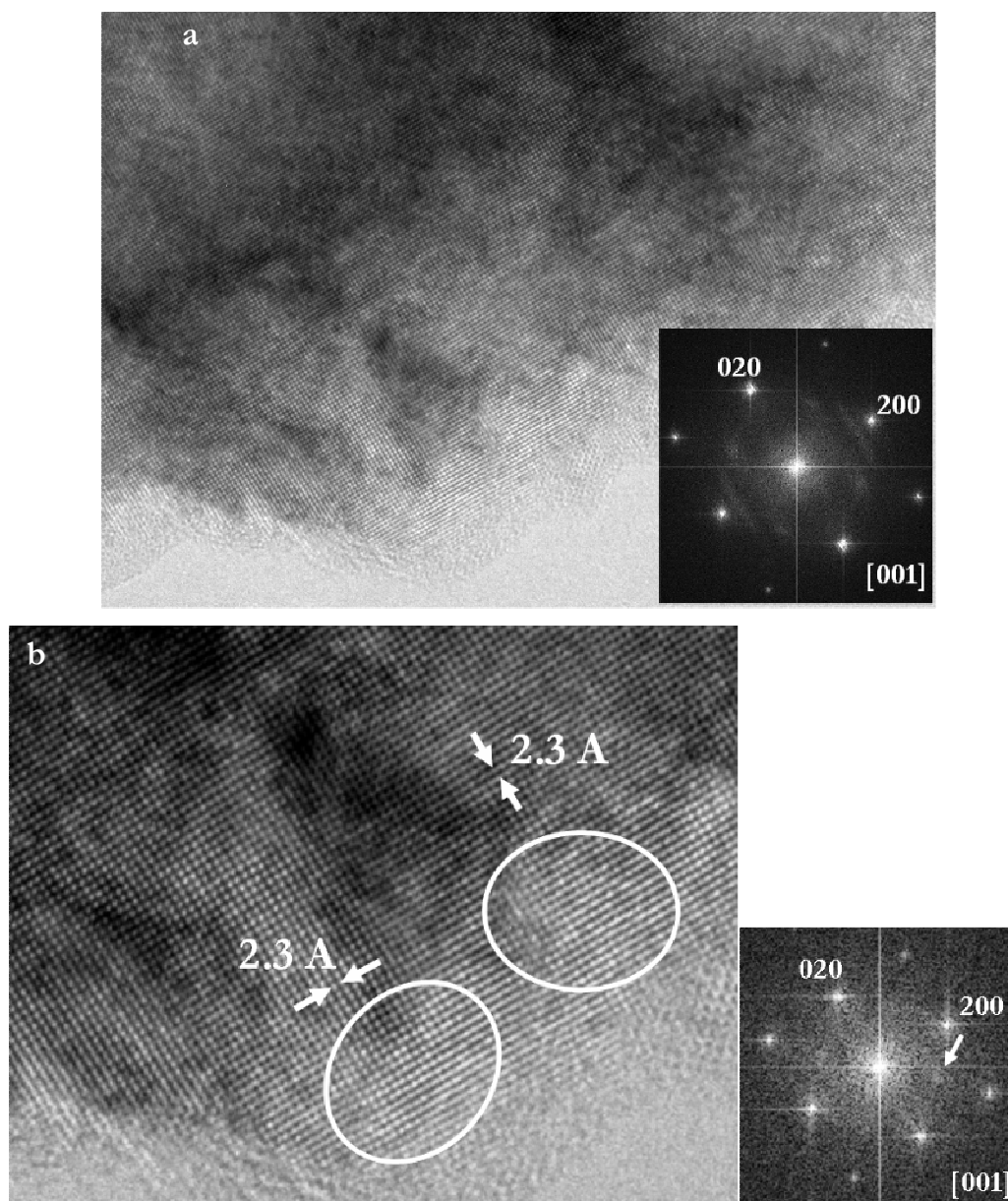


Figura III-28. a) Imagen de alta resolución a lo largo del eje de zona [001] correspondiente al material $\text{S-Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.66}\text{O}$ y su TF; b) ampliación de la imagen y su TF.

- **Relación estructural $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{CaMn}_2\text{O}_3$ (tipo NaCl)**

La relación entre las estructuras CaMn_2O_4 y NaCl es conocida^{23,24} y se puede establecer mediante una operación cristalográfica llamada maclado químico a nivel de celda unidad. Esta operación, por rotación o reflexión, aplicada a la estructura tipo NaCl da lugar a un gran número de series homólogas, facilitando la descripción y comprensión de

²³ S. Andersson, B.G. Hyde, *J. Solid State Chem.*, 9 (1974) 92-101.

²⁴ B.G. Hyde, S. Andersson, M. Bakker, C.M. Plug, M. O'Keefe, *Prog. Solid State Chem.*, 12 (1979) 273-327.

diferentes estructuras, aparentemente complejas, a partir de unidades geométricas más sencillas. El efecto de la operación de maclado químico en los planos (113) de una red tipo NaCl se esquematiza en la **Figura III-29**, donde se muestra esta estructura proyectada en la dirección $[1\bar{1}0]$ (**Figura III-29a**). La reflexión de la estructura en el plano (113) (plano de macla) da lugar a pares de posiciones catiónicas muy próximas (**Figura III-29b**), que no pueden ser ocupadas a la vez. La sustitución de estas dos posiciones por otra centrada en el plano de macla da lugar a un entorno de prisma trigonal de aniones (**Figura III-29c**). Estas unidades $[AO_6]$ comparten caras triangulares en el plano de macla paralelo a $(113)_{NaCl}$.

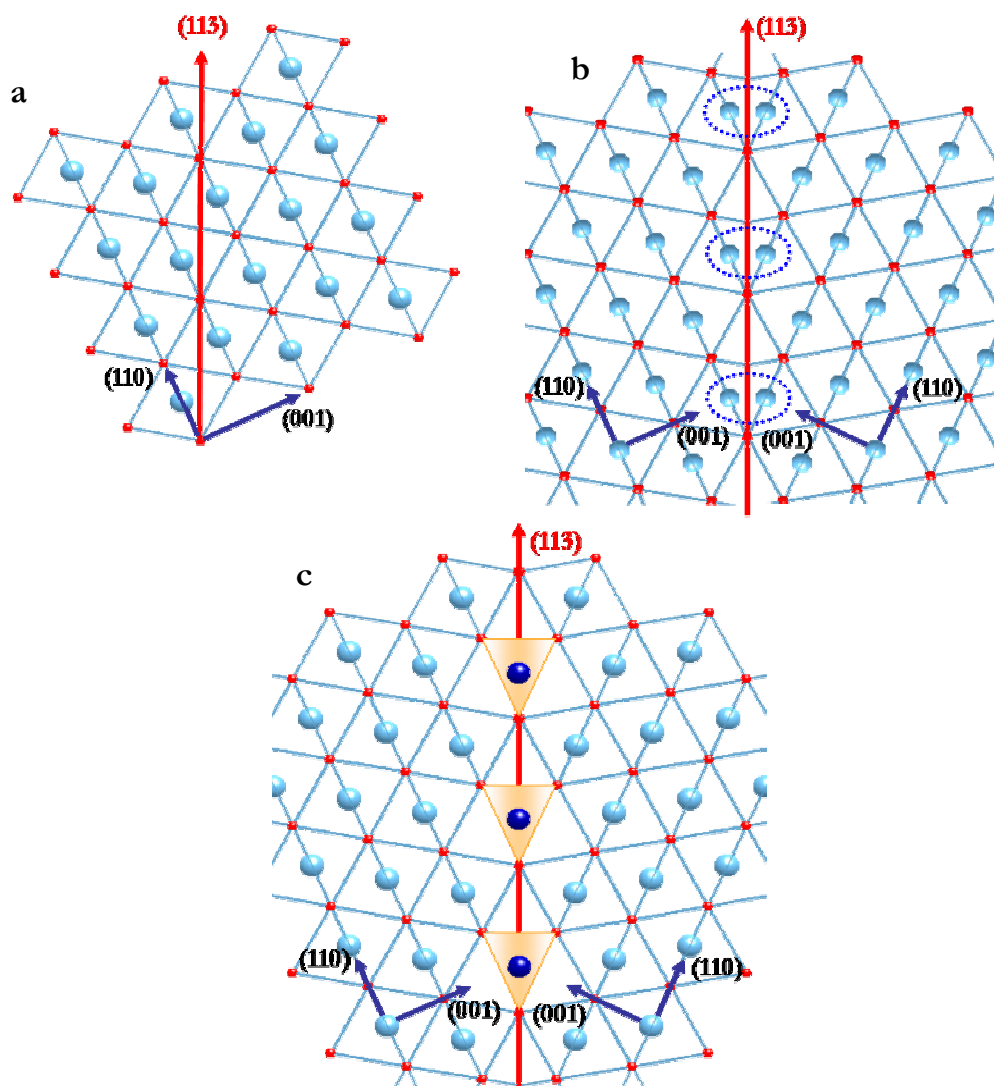


Figura III-29. a) Red tipo NaCl proyectada a lo largo de la dirección $[1-10]$; b) reflexión de la estructura en el plano $(113)_{NaCl}$; c) eliminación de un catión y desplazamiento de otro a un entorno de prisma trigonal de aniones.

La aplicación de esta operación, de forma repetida y ordenada, permite generar distintas series homólogas de estructuras, donde los planos de macla están separados entre sí por bloques tipo NaCl cuya extensión y periodicidad varía de unas fases a otras. En la **Figura III-30a** se muestra la estructura del CaMn_2O_4 a lo largo de $[100]$ generada al aplicar una operación de reflexión cada 4 capas atómicas (113) del NaCl. Pueden observarse las parejas de octaedros $[\text{MnO}_6]$ (**Figura III-30b**) que comparten una arista y se encuentran unidas a unidades adyacentes por vértices. Los prismas trigonales biapicados de Ca (CaO_8) (color naranja) se encuentran en los planos de macla.

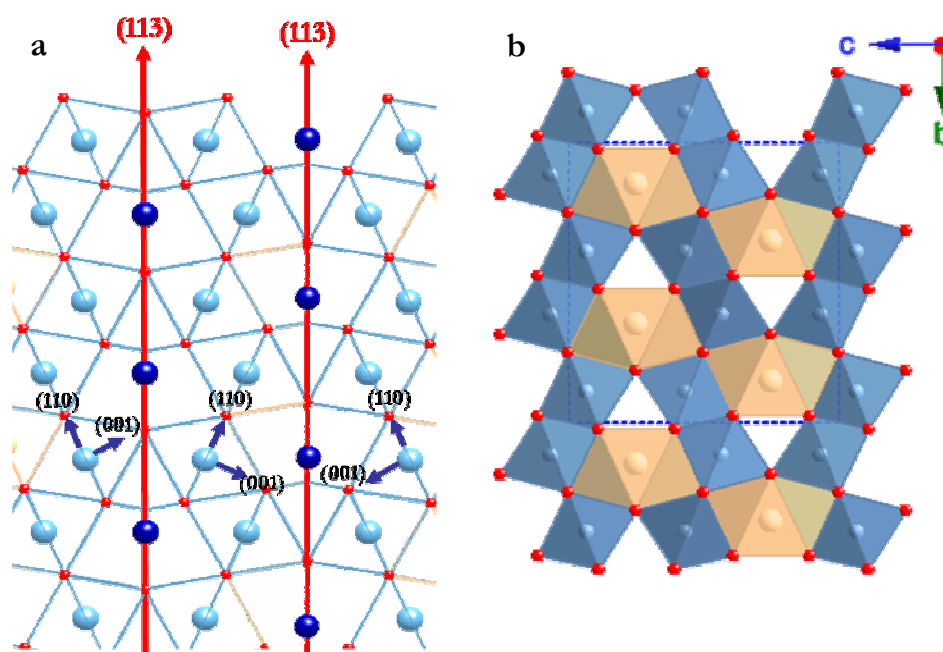


Figura III-30. a) Estructura tipo CaMn_2O_4 generada al aplicar una operación de reflexión cada 4 capas atómicas (113) del NaCl b) proyección $[100]$ de la estructura tipo CaMn_2O_4 .

Esta descripción de la estructura CaMn_2O_4 permite intuir que en las capas $(110)_{\text{NaCl}}$ los cationes Ca/Mn no se encuentran dispuestos al azar en las posiciones metálicas. Es necesario un cierto orden Ca/Mn para que den lugar a capas NaCl con la composición y la distribución de Ca/Mn adecuada para poder generar la estructura tipo CaMn_2O_4 .

A partir de la **Figura III-30a** se pueden extender los bloques tipo NaCl, separados por planos de macla en la estructura CaMn_2O_4 , dando lugar a planos (110) (**Figura III-31a**) donde los cationes Ca/Mn se distribuyen de forma ordenada siguiendo la secuencia ... Ca-Mn-Mn... a lo largo de las direcciones $[110]_{\text{NaCl}}$, $[111]_{\text{NaCl}}$. En la **Figura III-31b** se

muestra la estructura NaCl tridimensional resultante, donde se observa la distribución ordenada ...Ca-Mn-Mn... a lo largo de la dirección de empaquetamiento. Las capas perpendiculares a la dirección de empaquetamiento presentan todas la misma composición catiónica 1Ca : 2Mn.

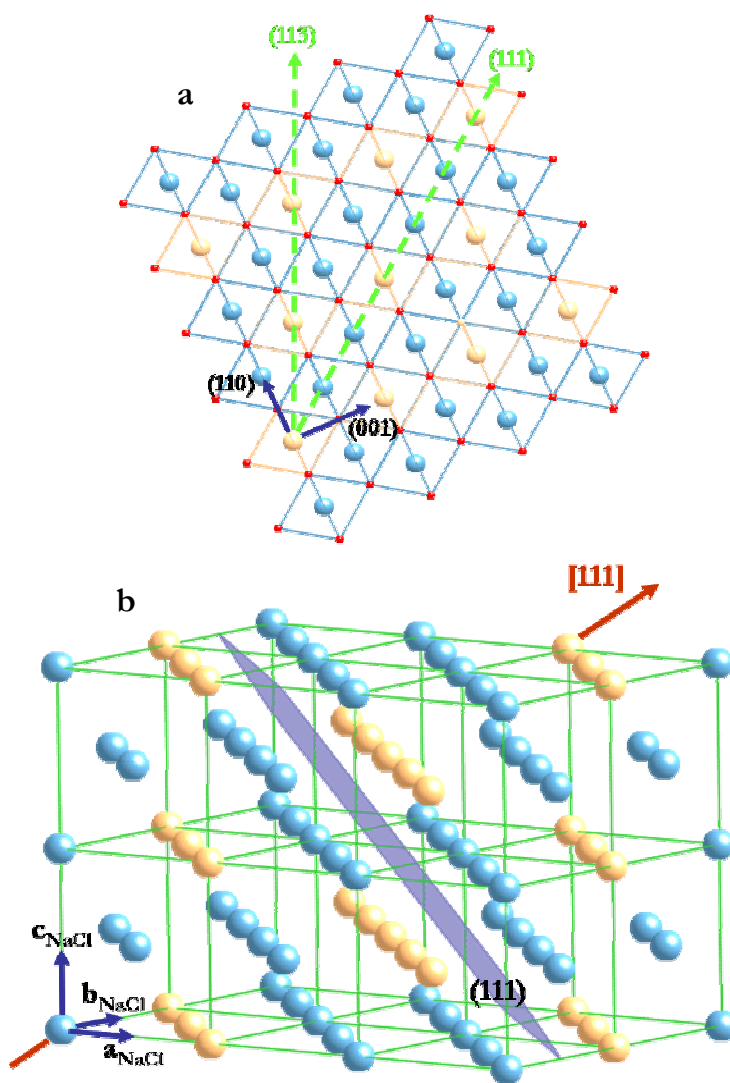


Figura III-31. a) Proyección [1-10] de la estructura tipo NaCl: distribución ordenada ...Ca-Mn-Mn... a lo largo de las direcciones [111] y [110]. b) Estructura tipo NaCl con orden ...Ca-Mn-Mn... en las capas perpendiculares a la dirección de empaquetamiento.

Considerando que el proceso de reducción CaMn_2O_4 a CaMn_2O_3 ($\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.66}\text{O}$) tipo NaCl tiene carácter topotáctico debería mantenerse la secuencia de orden previamente descrita. Esta distribución catiónica ordenada puede dar lugar a una celda de simetría

ortorrómbica (**Figura III-32**) de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_4\text{O}_6$ ($6 \text{ Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.66}\text{O}$) que se relaciona con la cúbica tipo NaCl ($a_{\text{NaCl}} = \frac{1}{3} a_{\text{CaO}} + \frac{2}{3} a_{\text{MnO}} = 4.56 \text{ \AA}$) mediante estas expresiones:

$$a_o = (\sqrt{2}/2) a_{\text{NaCl}} \approx 3.21 \text{ \AA}$$

$$b_o = (3\sqrt{2}/2) a_{\text{NaCl}} \approx 9.64 \text{ \AA}$$

$$c_o = c_{\text{NaCl}} \approx 4.54 \text{ \AA}$$

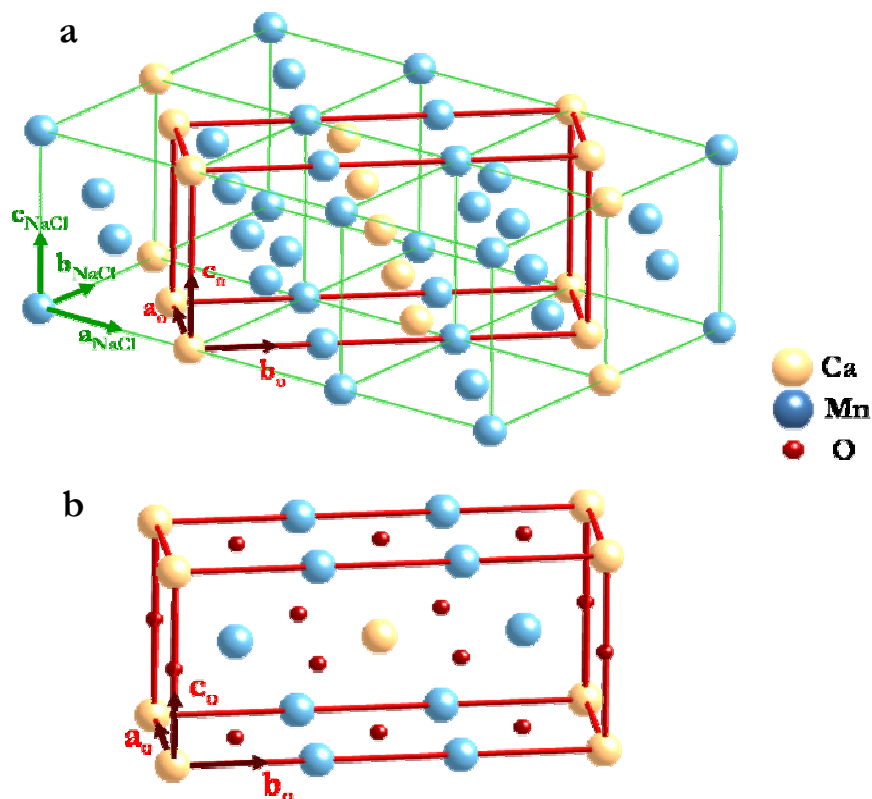


Figura III-32. a) Relación estructural entre la celda NaCl con orden ...Ca-Mn-Mn... y la celda unidad de simetría ortorrómbica (representada en rojo). Solo se representan los cationes. b) celda unidad de simetría ortorrómbica de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_4\text{O}_6$ ($6 \text{ Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.66}\text{O}$).

III.3.6. $\text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_{0.33}\text{O}$ (S y R): ESTUDIO MICROESTRUCTURAL

(DE Y HREM). Reducción topotáctica $\text{Ca}_2\text{MnO}_4 \leftrightarrow \text{Ca}_2\text{MnO}_3$ (tipo NaCl)

Tanto las muestras S- como R- Ca_2MnO_3 ($\text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_{0.33}\text{O}$) presentan una microestructura análoga a la descrita previamente para las muestras CaMnO_2 y CaMn_2O_3 . Todos los diagramas SAED se pueden asignar de acuerdo con una celda cúbica $Fm\bar{3}m$ de parámetro $a \approx 4.69 \text{ \AA}$, aunque nuevamente, en ciertas proyecciones $[1\bar{1}\bar{2}]$ se observa la presencia de difracción difusa que dobla las direcciones $(311)^*$ y equivalentes.

En la **Figura III-33a** se muestra, a modo de ejemplo el diagrama SAED correspondiente al eje de zona $[\bar{1}1\bar{1}]$ para la muestra R. En la **Figura III-33b** se muestra la imagen de alta resolución correspondiente, donde se observa un material aparentemente ordenado con distancias interplanares de 1.6 \AA correspondientes a los espaciados d_{220} y d_{202} . Sin embargo, en algunas zonas del cristal se observa una alternancia de contrastes que no es característica de una estructura tipo NaCl de simetría cúbica en la que los cationes ocupan estadísticamente la subred catiónica. Esta alternancia de puntos brillantes de distinta intensidad sugiere la presencia de un cierto orden catiónico que se establece a corto alcance.

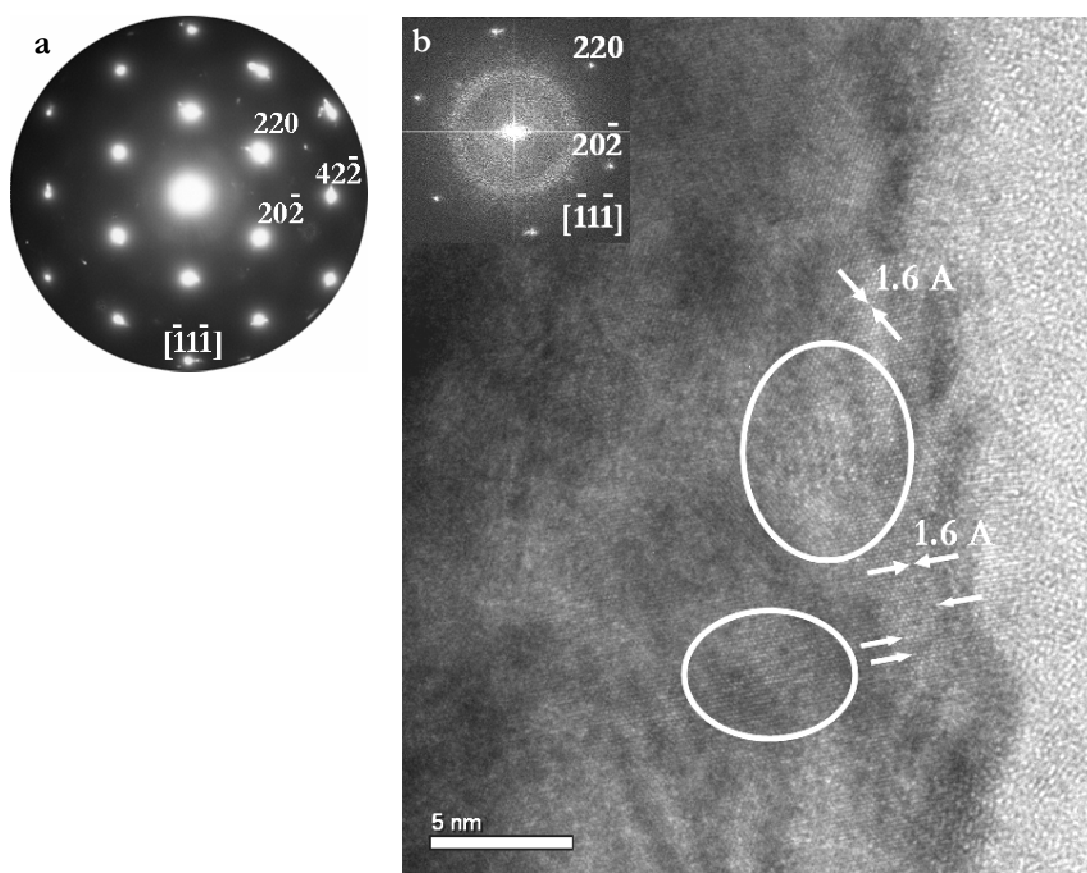


Figura III-33. a) Diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[\bar{1}1\bar{1}]$ de la muestra $\text{R-Ca}_{0.66}\text{Mn}_{0.33}\text{O}$; b) Imagen de alta resolución con su correspondiente TF.

La reducción del Ca_2MnO_4 tipo K_2NiF_4 al óxido Ca_2MnO_3 ($\text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_{0.33}\text{O}$) tipo NaCl, transcurre por un mecanismo topotáctico donde las subredes catiónicas permanecen prácticamente inalteradas, dando lugar a orden catiónico a corto alcance en la muestra $\text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_{0.33}\text{O}$ tipo NaCl. Nuevamente este tipo de orden no parece estar condicionado por la reducción topotáctica ya que el estudio por DE y HREM de la muestra $\text{S-Ca}_{0.66}\text{Mn}_{0.33}\text{O}$,

preparada a partir de MnO y CaO, pone de manifiesto una microestructura con dominios de orden catiónico análoga a la observada en la muestra R. Este proceso de reducción topotáctico es posible debido a que en el material de partida Ca_2MnO_4 , tipo K_2NiF_4 , la distribución catiónica debe ser igual a la del material reducido $Ca_{0.66}Mn_{0.33}O$, tipo NaCl, en unas determinadas direcciones.

El Ca_2MnO_4 presenta una estructura ligeramente distorsionada respecto de una tipo K_2NiF_4 y, por sencillez, el modelo de transformación se va a referir a una celda tetragonal con parámetros $a \sim 3.67 \text{ \AA}$ y $c \sim 12.06 \text{ \AA}$.

La estructura K_2NiF_4 presenta orden ...Mn-Ca-Ca... a lo largo de la dirección [031] y equivalentes (**Figura III-34**). Considerando esta secuencia de orden podríamos generar una celda NaCl donde los cationes Ca/Mn se distribuyan de forma ordenada siguiendo esta secuencia, a lo largo de la dirección de empaquetamiento.

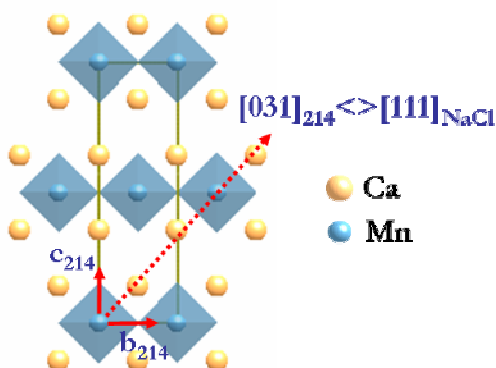


Figura III-34. Proyección [100] de la K_2NiF_4 .

Este orden Ca/Mn en la celda NaCl podría ser análogo al descrito previamente para el óxido con relación Ca/Mn inversa $Ca_{0.33}Mn_{0.66}O$ en el que todas las capas perpendiculares a la dirección de empaquetamiento presentan la misma composición catiónica (1Ca:2Mn) y orden ...Ca-Mn-Mn... en la diagonal del cubo. En este sentido, el apilamiento de planos $(111)_{NaCl}$ de composición catiónica (2Ca:1Mn) (**Figura III-35a**) conduciría a una celda NaCl, de composición $Ca_{0.66}Mn_{0.33}O$ donde los cationes Ca/Mn se distribuyen de forma ordenada siguiendo la secuencia ...Mn-Ca-Ca... a lo largo de la dirección de empaquetamiento. Esta distribución ordenada de los cationes daría lugar, nuevamente, a una celda de simetría ortorrómbica (**Figura III-35b**). La composición de la nueva celda es $Ca_4Mn_2O_6$ (**Figura III-35c**) que se relaciona con la cúbica tipo NaCl ($a_{NaCl} = \frac{2}{3}a_{CaO} + \frac{1}{3}a_{MnO} = 4.96 \text{ \AA}$) mediante las expresiones:

$a_o \parallel [-110]_{NaCl}$	$a_o = (\sqrt{2}/2) a_{NaCl} \approx 3.30 \text{ \AA}$
$b_o \parallel [001]_{NaCl}$	$b_o = 3(\sqrt{2}/2) a_{NaCl} \approx 9.92 \text{ \AA}$
$c_o \parallel [110]_{NaCl}$	$c_o = c_{NaCl} \approx 4.46 \text{ \AA}$

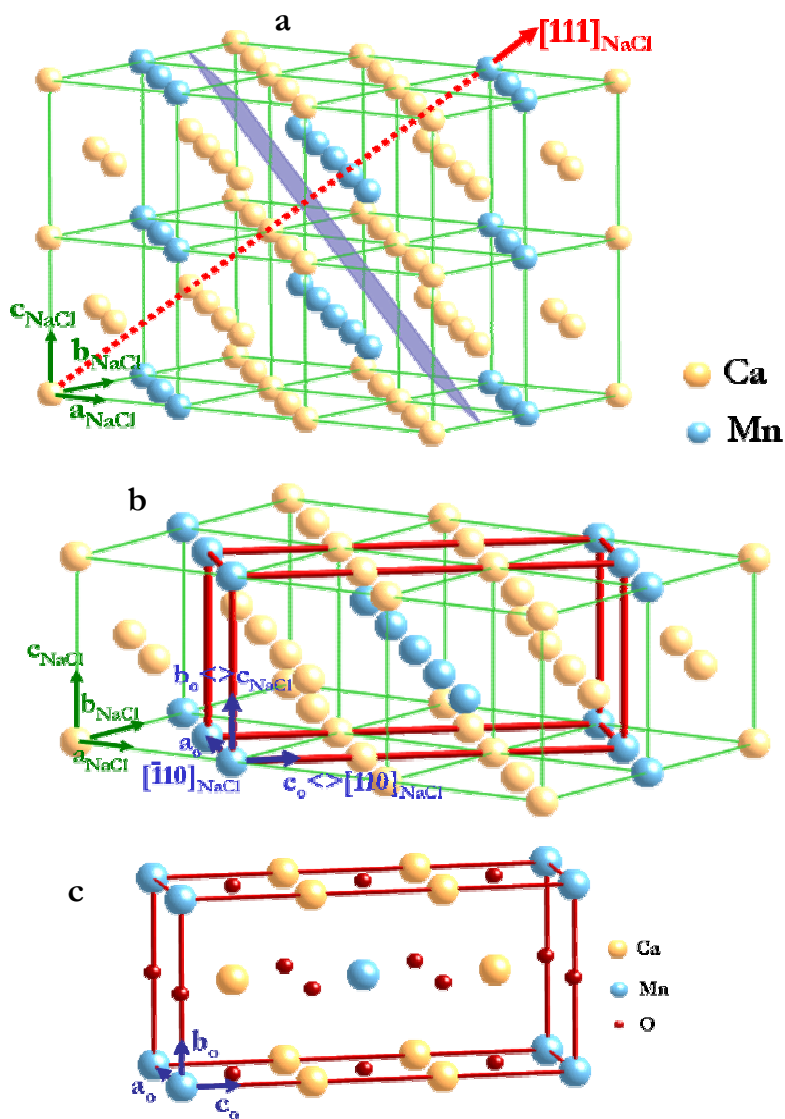


Figura III-35. a) Distribución ordenada siguiendo la secuencia ...Mn-Ca-Ca... a lo largo de la dirección de empaquetamiento en la estructura tipo NaCl. b) Relación estructural entre las subceldas cúbica y ortorrómbica tipo NaCl con orden ...Mn-Ca-Ca... (representada en rojo) c) celda unidad de simetría ortorrómbica de composición $Ca_4Mn_2O_6$ ($Ca_{0.66}Mn_{0.33}O$).

En la **Figura III-36** se muestran las relaciones estructurales entre las subredes catiónicas de la K_2NiF_4 y de la NaCl con orden Ca/Mn.

Las relaciones cristalográficas entre la celda ortorrómbica tipo NaCl con orden catiónico y la celda pseudotetragonal K_2NiF_4 son las siguientes:

$$[001]_o \parallel [\bar{1}10]_{NaCl} \parallel [001]_{214}$$

$$[010]_o \parallel [001]_{NaCl} \parallel [010]_{214}$$

$$[001]_o \parallel [110]_{NaCl} \parallel [001]_{214}$$

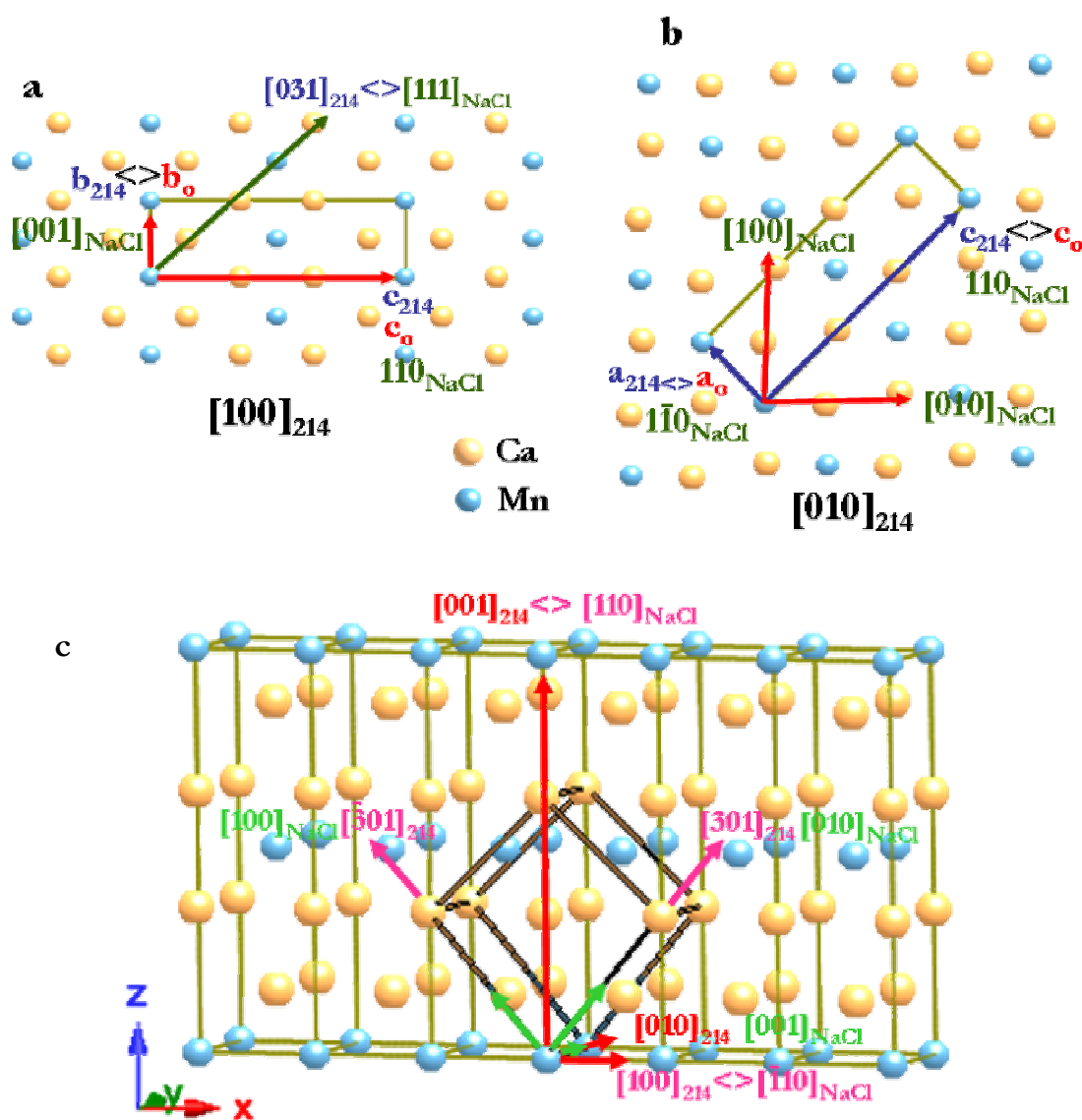


Figura III-36. a) b) c) Relaciones estructurales entre la celda unidad tetragonal de la estructura K_2NiF_4 y la celda unidad cúbica y ortorrómbica de la estructura tipo NaCl con orden Ca/Mn a) proyección $[100]_{214}$ b) proyección $[010]_{214}$ b y c) estructura tridimensional.

La variación de los parámetros de la nueva celda ortorrómbica tipo NaCl, con respecto a los de la celda tipo K_2NiF_4 , pueden ser debidos, no solo a la distorsión de la estructura Ca_2MnO_4 , y los pequeños desplazamientos de las posiciones catiónicas en el proceso de reducción, sino fundamentalmente a la propia disminución de oxígeno en dicho proceso.

Con este orden catiónico, la reducción del tipo estructural K_2NiF_4 , Ca_2MnO_4 ($Ca_{0.66}Mn_{0.33}O_{1.33}$), a la fase tipo NaCl, Ca_2MnO_3 ($Ca_{0.66}Mn_{0.33}O$), implica únicamente la eliminación de uno de cada cuatro átomos de oxígeno y la “difusión” de otros dos a posiciones sin ocupar centrando las caras de la celda, sin que se altere de forma significativa la subred catiónica del Ca/Mn.

Este mecanismo se puede visualizar de forma sencilla en la **Figura III-37**, donde se muestra la celda unidad de la estructura tipo K_2NiF_4 (**Figura III-37a**) y la correspondiente a la estructura tipo NaCl con orden (**Figura III-37b**).

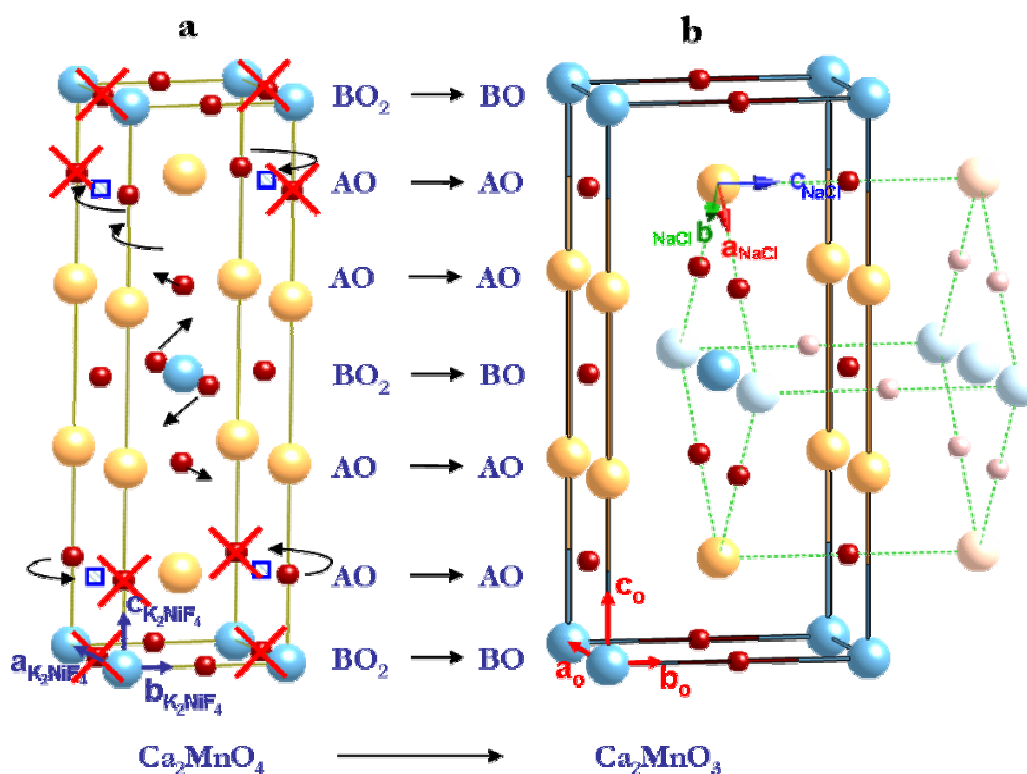


Figura III-37. a) Celda unidad de Ca_2MnO_4 , tipo K_2NiF_4 b) Celda unidad de Ca_2MnO_3 , tipo NaCl.

Una forma alternativa de describir este mecanismo es considerar la estructura K_2NiF_4 como una sucesión de capas (AO) y (BO_2) a lo largo del eje c. La reducción de la K_2NiF_4 a la fase tipo NaCl implicaría la eliminación de 1 átomo de oxígeno en las capas de composición BO_2 , manteniéndose la composición de las capas AO inalteradas. Este mecanismo de eliminación de oxígeno es comparable al descrito en la reducción de la fase tipo K_2NiF_4 a fases deficientes en oxígeno, donde la incorporación de vacantes aniónicas se produce únicamente en las capas BO_2 . El proceso de reducción del óxido Ca_2MnO_4 da lugar a fases deficientes en oxígeno donde las vacantes se encuentran desordenadas para valores de $0 < \delta < 0.5$ en los planos $\text{MnO}_{2-\delta}$. Para $\delta=0.5$, $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$, estas vacantes se encuentran ordenadas en los planos $\text{MnO}_{1.5}$ dando lugar a una superestructura del óxido Ca_2MnO_4 . Si este proceso de reducción continua se obtiene, para $\delta=1$ (capas de composición MnO), un material de composición Ca_2MnO_3 tipo NaCl.

Del conjunto de estos resultados podemos concluir que CaO y MnO son totalmente miscibles entre sí, formando una disolución sólida sustitucional $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, tipo NaCl (serie S) en todo el margen de composición, a una temperatura de 1050°C . Esta temperatura disminuye considerablemente con el método de preparación, obteniéndose materiales monofásicos y de elevada cristalinidad $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ (serie R) por reducción controlada de los óxidos precursores a una temperatura $\sim 660^\circ\text{C}$. En ambas series, la variación de los volúmenes molares presenta una desviación de la linealidad, cuyo signo depende del método de preparación utilizado. En la serie S se observa una desviación negativa, en buen acuerdo con los datos reportados en bibliografía⁴, mientras que la serie obtenida por reducción topotáctica presenta una desviación positiva de la linealidad.

El estudio microestructural de ambas series $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ (R y S) indica que todos estos materiales presentan un cierto grado de orden catiónico Ca/Mn a corto alcance para determinados valores de x. En todos los casos el orden catiónico en los óxidos $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ tipo NaCl se establece en nanodominios, inferiores a 5 nm, que coexisten coherentemente con una matriz cúbica NaCl a lo largo del cristal.

El conjunto de estos resultados permite proponer mecanismos de reducción topotáctica entre los óxidos precursores y los óxidos tipo NaCl con orden Ca/Mn: CaMnO_3 (tipo perovskita) \leftrightarrow CaMnO_2 (tipo NaCl) y Ca_2MnO_4 (tipo K_2NiF_4) \leftrightarrow Ca_2MnO_3 (tipo NaCl), así como las relaciones estructurales entre CaMn_2O_4 (marokita) y CaMn_2O_3 (tipo NaCl). En todos los casos estos procesos de reducción topotácticos reversibles son posibles debido a que en los materiales de partida la distribución catiónica (Ca/Mn) es igual a la de la estructura tipo NaCl en unas determinadas direcciones. En este proceso de

reducción solo se modifica la subred aniónica y las subredes catiónicas permanecen prácticamente inalteradas.

Por otro lado, el orden catiónico Ca/Mn observado en el sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, no está condicionado por el proceso de reducción topotático sino que es inherente a esta disolución sólida $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ tipo NaCl para determinados valores de x . Como consecuencia de este orden catiónico, la solución sólida $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ presenta un comportamiento que se desvía de la idealidad para determinados valores de x . Los materiales $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ preparados por reacción en estado sólido (serie S) presentan una desviación negativa respecto al comportamiento ideal posiblemente debido a un aumento de la covalencia en los enlaces anión-catión como resultado del orden Ca/Mn en la subred catiónica. Sin embargo la desviación positiva de la linealidad que presentan los materiales obtenidos por reducción topotáctica puede ser debida principalmente a un aumento de la concentración de los nanoclusters de orden Ca/Mn en estas muestras, produciendo un aumento del volumen molar medio experimental respecto al calculado. En este sentido, es importante recordar que los óxidos precursores, Ca_2MnO_4 , CaMnO_3 y CaMn_2O_4 presentan simetría ortorrómbica y una microestructura en dominios con maclas a 90° . La reducción de estos precursores conducirá a óxidos $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ cuya microestructura está condicionada por la de los óxidos de partida y, por tanto, con un mayor número de clusters de orden Ca/Mn por volumen.

III.3.7. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

III.3.7.a. Medidas de susceptibilidad magnética de la serie R, S- $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ (tipo NaCl)

En la **Figura III-38a** se muestra la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura, ZFC y FC, representadas con línea continua y discontinua, respectivamente, para las muestras obtenidas por reducción (R) y preparadas (S), así como del MnO. La susceptibilidad magnética (χ_m) de estas fases se ha medido en el margen de temperatura 5-300 K a un campo de 1000 Oe. En la ampliación de la figura, (**Figura III-38b**) puede observarse la presencia de un máximo de susceptibilidad, a temperaturas inferiores a 120 K, asociado a una transición PM a AFM de acuerdo con S. Kolesnik y col.¹¹ La temperatura a la que aparece este máximo se asocia con la temperatura de Néel (T_N) de orden antiferromagnético. Entre 200 y 300 K, la inversa de la susceptibilidad magnética se ajusta a

la ley de Curie-Weiss. En la **Tabla III-11** se muestra el resultado del ajuste, C , θ , la T_N y el momento paramagnético efectivo, calculado a partir de la expresión: $\mu_{\text{ef}}^{\text{exp}} = \sqrt{8 \cdot C / x}$.

El pequeño aumento de la susceptibilidad para el MnO a temperaturas por debajo de 50 K puede asociarse a la existencia de pequeñas impurezas de Mn_3O_4 ²⁵ que no son visibles en DRX, pero que se manifiestan en la medida de susceptibilidad magnética.

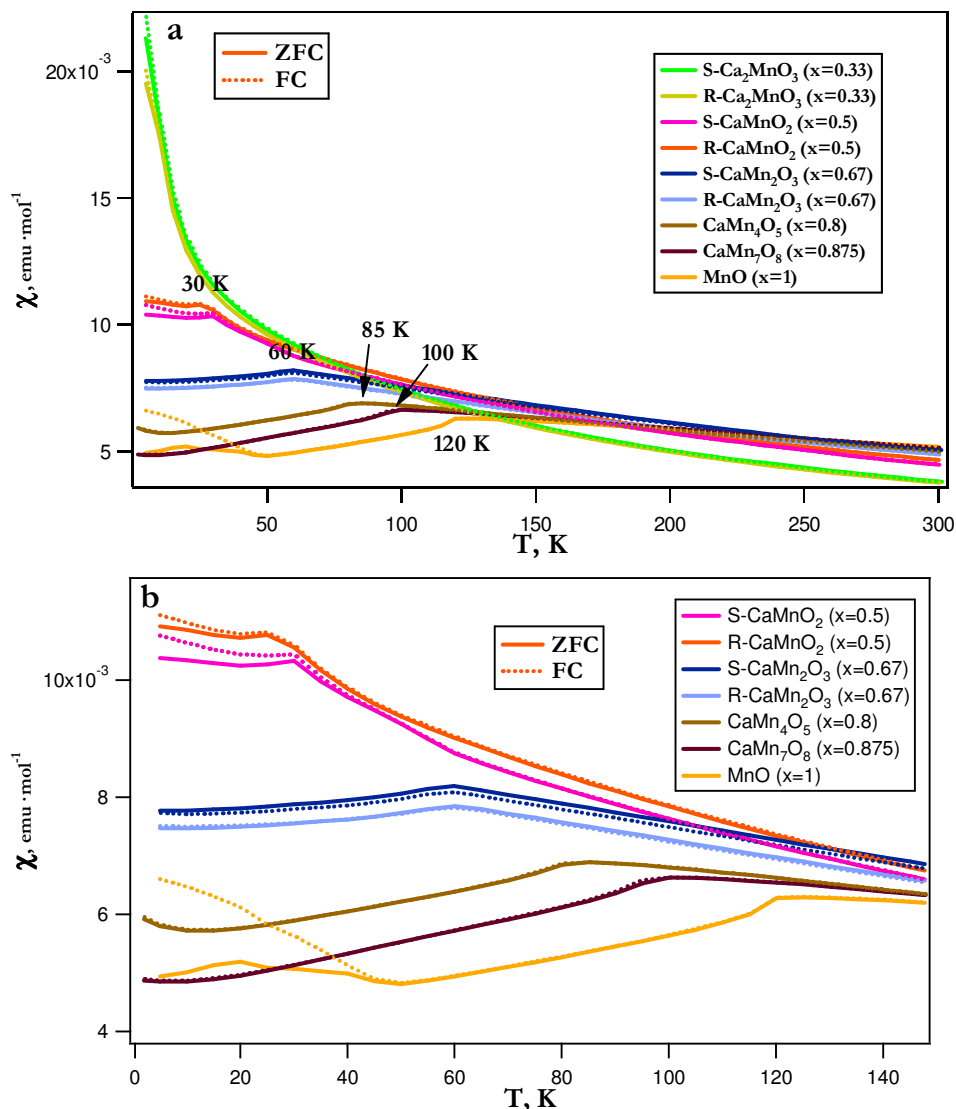


Figura III-38. a) Curva de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura a $H=1000$ Oe, para las muestras del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$; b) ampliación de la zona de baja temperatura.

²⁵ J. Du, Jin, YQ Gao, L. Chai, GF Zou, Y Li, YT. Qian, *Nanotechnology* **17** (2006) 4923

Tabla III-11. Resultados del ajuste de la ley de Curie-Weiss entre 200-300 K, $\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}$ y T_N para las muestras de composición $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$.

	C, emu K mol ⁻¹	θ , K	μ_{eff} , MB	$T_{\text{Néel}}$, K
S- Ca_2MnO_3	1.57	-112.56	6.15	--
R- Ca_2MnO_3	1.54	-109.73	6.08	--
S- CaMnO_2	2.02	-152.42	5.69	30
R- CaMnO_2	2.06	-174.11	5.74	30
S- CaMn_2O_3	2.72	-243.15	5.71	60
R- CaMn_2O_3	2.81	-275.75	5.81	60
R- CaMn_4O_8	3.62	-412.71	6.02	85
R- $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$	3.93	-466.25	6.00	100
MnO	4.27	-526.59	5.84	120

Como se puede observar en la tabla, todas las muestras, excepto las de mayor composición en Ca^{2+} , Ca_2MnO_3 , presentan orden AFM, variando la T_N con la concentración en Mn^{2+} . La T_N del MnO es 119.5 K, en buen acuerdo con los datos descritos en bibliografía¹¹. En el resto de las fases $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ el comportamiento AFM se ve cada vez más atenuado, disminuyendo la T_N al introducir cantidades crecientes del catión diamagnético Ca^{2+} (ver **Figura III-39**).

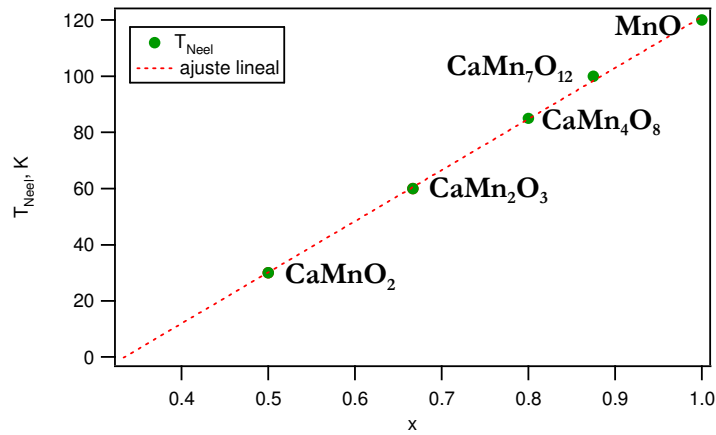


Figura III-39. Variación de la temperatura de Néel, T_N , con la composición en Mn^{2+} para el sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$.

Este comportamiento es el esperado debido a la disminución del número de interacciones de superintercambio $\text{Mn}^{2+}\text{-O-Mn}^{2+}$ así como, al aumento de la distancia media Mn-O que se produce en el material al aumentar la relación Ca/Mn. Así mismo, el valor absoluto de la constante de Weiss, θ , disminuye a medida que aumenta la concentración en Ca^{2+} debido al debilitamiento de las interacciones AFM.

El momento magnético efectivo calculado para todas las muestras, ajusta razonablemente bien con el momento magnético calculado para el Mn^{2+} en configuración de alto spin, $\mu_{\text{so}}=5.92$ MB.

Por otro lado, en la ampliación de las curvas de susceptibilidad (**Figura III-38b**) para las muestras de composición $x \geq 0.33$, puede observarse una pequeña irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC a temperaturas inferiores a la T_N . Este comportamiento ha sido descrito por Kolesnik y col.¹¹ como asociado a un comportamiento de vidrio de spin, que presentan estos materiales con baja concentración de Mn.

III.3.7.b. Medidas de difracción de neutrones a baja temperatura

Con el fin de realizar un estudio de la estructura magnética de esta serie se han realizado medidas de difracción de neutrones en función de la temperatura en las muestras de composición R y S- CaMnO_2 y CaMn_2O_3 .

En la **Figura III-40** se muestran los difractogramas a $T=2.5$ K para las muestras (R) y a 4 K para las muestras (S), (color rojo) donde se comparan con los obtenidos a temperatura ambiente (T.A.) (color azul (R) o verde (S)). Como puede apreciarse en la figura, a baja temperatura aparecen nuevos máximos, marcados con flechas, que corresponden a máximos magnéticos.

Las muestras R y S- CaMnO_2 y R- CaMn_2O_3 presentan a baja y alta temperatura una estructura cúbica tipo NaCl y G.E. $Fm-3m$, ya descrita anteriormente.

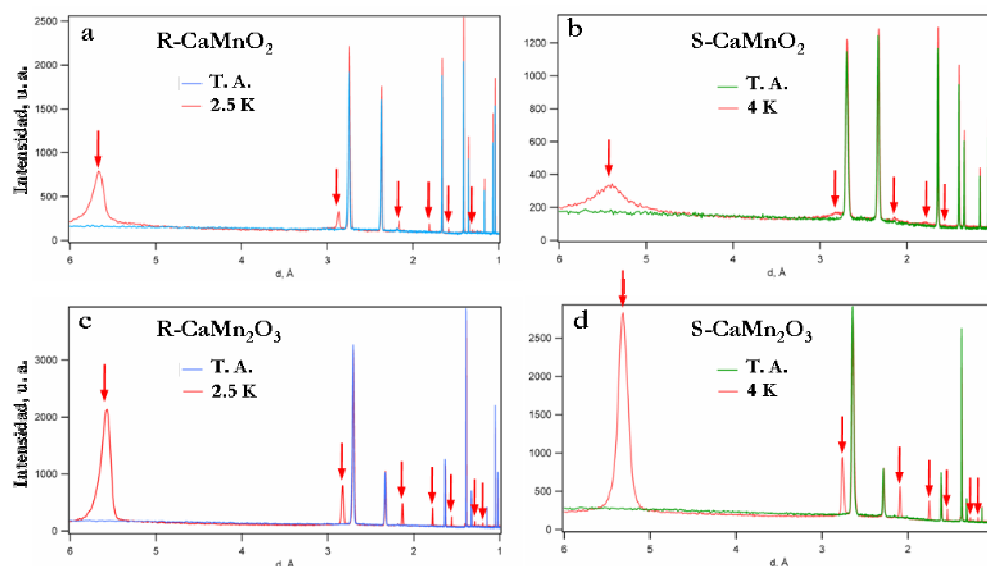


Figura III-40. Diagramas de difracción de neutrones a $T=2.5$ K para las muestras R y 4 K para las muestras (S) a) R-CaMnO₂ b) S-CaMnO₂ comparados con los obtenidos a temperatura ambiente (T.A.) c) R-CaMn₂O₃ y d) S-CaMn₂O₃.

Sin embargo, en una observación más detallada del difractograma a baja temperatura de la muestra S-CaMn₂O₃ se observa que se producen desdoblamientos a altos ángulos 2θ de las reflexiones (hkl) y (hk0), marcadas con flechas en la **Figura III-41**. Estos máximos no son de naturaleza magnética y además, no pueden ajustarse a la celda estructural cúbica ya descrita. La presencia de estas reflexiones extra, en el difractograma de baja temperatura, respecto al de temperatura ambiente sugiere una distorsión de la celda estructural cúbica. Por tanto, hemos dividido en dos apartados el estudio de la estructura magnética de estos óxidos: en el primero estudiaremos las tres fases con estructura cúbica y en el segundo la fase S-CaMn₂O₃ que presenta distorsión estructural a baja temperatura.

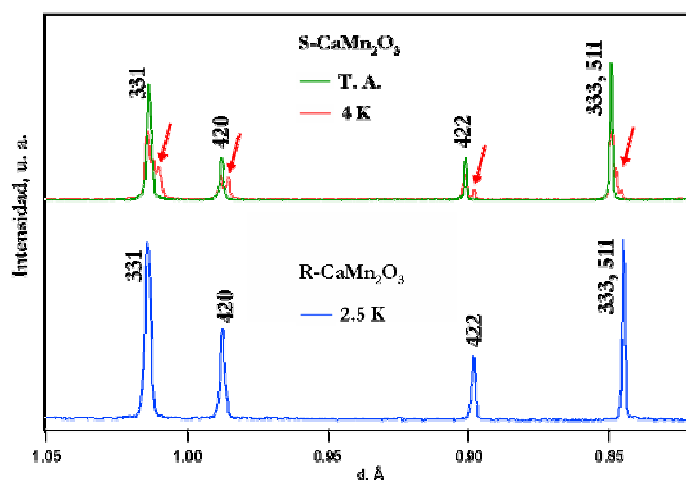


Figura III-41. Zona ampliada de los diagramas de difracción de neutrones de las muestras (R y S)-CaMn₂O₃.

III.3.7.b.1. Estructura magnética de CaMnO_2 (R y S) y $\text{R-CaMn}_2\text{O}_3$

Los datos obtenidos se pueden refinar con el grupo espacial $Fm-3m$, descrito para los refinamientos realizados a temperatura ambiente. Los máximos extra asociados a picos magnéticos de Bragg se ajustaron usando una celda magnética $a=2a_c$ y con el vector de propagación $k=(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Los resultados gráficos del ajuste se muestran en la **Figura III-42**, y en la **Tabla III-12** se recogen los parámetros finales correspondientes al refinamiento de estas tres fases.

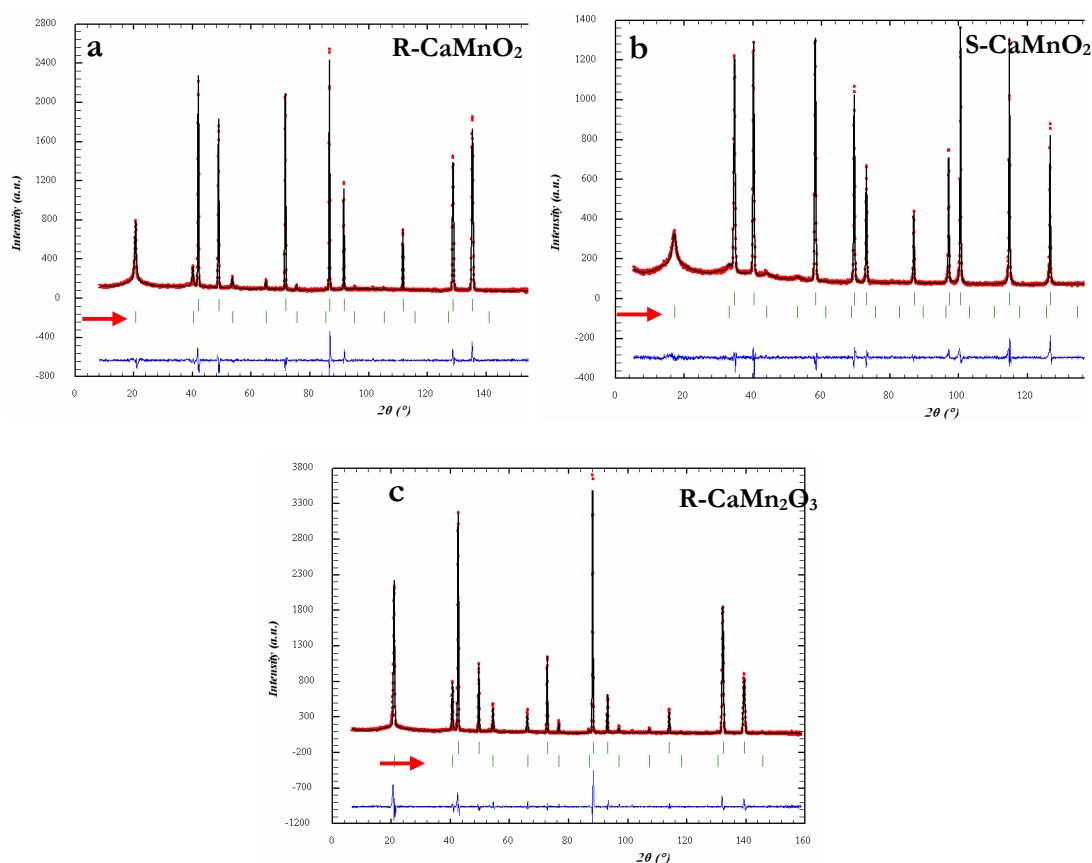


Figura III-42. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de neutrones a baja temperatura de las muestras: a) R-CaMnO_2 b) S-CaMnO_2 y c) $\text{R-CaMn}_2\text{O}_3$. Diagrama experimental (puntos), calculado (línea) y la diferencia (debajo). Los máximos magnéticos están indicados con flechas.

Tabla III-12. Resultados del refinamiento magnético, de los datos de difracción de neutrones para las muestras (R y S)- CaMnO_2 y R- CaMn_2O_3 .

	S- CaMnO_2	R- CaMnO_2	R- CaMn_2O_3
T	4 K	2.5 K	2.5 K
G.E.	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
a, Å	4.634(2)	4.631(2)	4.555(3)
V, Å³	99.54(1)	98.51(1)	94.53(1)
B, Å²			
Ca/Mn	0.568	0.242	0.032
O	1.111	0.8000	0.545
R_B	2.66	4.91	3.73
R_{wp}	5.14	7.21	9.37
R_{exp}	2.92	4.25	4.34
χ^2	3.09	2.89	4.65
M, MB	3.82(2)	3.77(0)	4.10(3)
R_{mg}	3.86	2.51	6.26

En la **Figura III-43** se muestra la representación de la estructura magnética. Como puede observarse, la estructura está formada por planos (111) en los que los spines del Mn^{2+} están FM ordenados y que se acoplan AFM con los planos vecinos a lo largo de la diagonal del cubo [111]. Cada spin magnético se encuentra rodeado por 6 primeros vecinos alineados paralelos, y seis antiparalelos. Los seis paralelos están localizados en la misma capa ferromagnética, y los otros están ordenados centrosimétricamente en grupos de tres en planos encima y debajo de dicho spin, como se muestra en la **Figura III-43**. De este modo, a lo largo de las diagonales del cubo se producen interacciones AFM de un Mn con el siguiente, a través de un átomo de oxígeno, mediante el fenómeno de superintercambio. Esta estructura es similar a la descrita en el óxido MnO^{11} , si bien en este óxido la celda magnética es romboédrica.

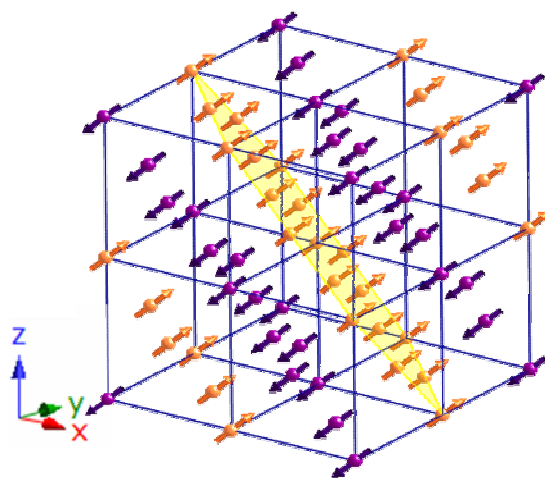


Figura III-43. Estructura magnética de los materiales (S y R)- CaMnO_2 y R- CaMn_2O_3 . Se representa en color naranja y violeta los planos FM que alternan a lo largo de la dirección [111].

Es necesario destacar que, como puede observarse en el difractograma de baja temperatura de la **Figura III-42**, la intensidad del primer máximo magnético ($d \approx 5.3 \text{ \AA}$) varía para las tres muestras estudiadas. Por un lado, se observa que este máximo presenta una mayor intensidad para el óxido de composición R- CaMn_2O_3 (**Figura III-42c**) que para los óxidos de composición CaMnO_2 (**Figura III-42a y b**) es decir, cuanto mayor es la concentración del catión magnético mayor es la fortaleza de la interacción, manifestándose en una mayor intensidad del máximo magnético. Este hecho está en buen acuerdo con los valores de la temperatura de Néel obtenidos de las curvas de susceptibilidad magnética, (descritos en el apartado anterior) donde se obtiene un valor de $T_N = 60 \text{ K}$ para la muestra CaMn_2O_3 y de 30 K para las de composiciones CaMnO_2 .

Por otro lado, si comparamos los difractogramas de los materiales de composición CaMnO_2 se observa una mayor intensidad relativa de los máximos magnéticos, respecto a los estructurales, en la muestra R que en la muestra S. Este hecho puede atribuirse a la ligera variación en la composición catiónica de estas muestras, $\text{Ca}_{1.1}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ (S) y CaMnO_2 (R), como ya se ha explicado en el refinamiento estructural a temperatura ambiente descrito en el apartado **III.3.2.b**. Esta pequeña diferencia en la composición es lo suficientemente significativa como para poder provocar un ligero aumento de la fortaleza de las interacciones magnéticas.

Otro aspecto a considerar es la anchura de los máximos magnéticos. En los difractogramas de la **Figura III-40** se puede observar que, en estos óxidos, los máximos correspondientes a la celda magnética presentan una mayor anchura que los de la celda estructural. Este hecho ha sido descrito para el MnO^{11} que presenta una estructura

magnética similar pero con una celda unidad romboédrica. A temperaturas mayores que la T_N el MnO es cúbico sin embargo, a temperaturas por debajo de la T_N , este óxido es romboédrico y el sistema se rompe en múltiples dominios (denominados dominios T) que presentan orden a corto alcance, dando lugar a un ensanchamiento de los máximos magnéticos.

Nuestros materiales presentan una estructura magnética similar al MnO, pero con una celda de simetría cúbica $a_m = 2a_c$. En este sentido, el ensanchamiento de los máximos magnéticos podría además ser justificado teniendo en cuenta la microestructura de nuestros materiales. Como ha sido descrito en el apartado **III.3.4**, estos óxidos $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ presentan una microestructura en dominios, de un tamaño aproximado de 20 Å, en los que el orden Ca/Mn, se establece a corta distancia, dando lugar a una celda romboédrica doble de ~ 6.8 Å. Esta microestructura en dominios romboédricos podría provocar, cuando se enfría el material a temperaturas inferiores a la T_N , una microestructura en dominios magnéticos similar a la encontrada en el MnO.

III.3.7.b.2. Distorsión estructural y magnética del óxido $\text{S-Ca}_{0.86}\text{Mn}_{2.14}\text{O}_3$

Como hemos visto previamente, en el diagrama de difracción de neutrones de la fase de composición $\text{S-CaMn}_2\text{O}_3$ se observan nuevos máximos a altos valores de 2θ , no asociados al orden magnético, y que no pueden ser indexados en base a una celda estructural tipo NaCl con G.E. $Fm-3m$ (**Figura III-40d**). Este tipo de distorsión estructural ha sido descrita previamente para el óxido MnO ^{12,26,27}. A baja temperatura, el MnO sufre una distorsión estructural como consecuencia de las interacciones producidas por el orden AFM, dando lugar a un acoplamiento magneto-estructural (magnetoestricción). Esta distorsión estructural consiste en un acortamiento de la dirección [111] de la celda cúbica, dando lugar a una nueva celda romboédrica de grupo espacial R-3.

La matriz de transformación que relaciona los parámetros de celda entre la celda cúbica (a_c) y romboédrica (a_R) (expresada en ejes hexagonales) es la siguiente:

$$\begin{pmatrix} a_R \\ b_R \\ c_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_c \\ b_c \\ c_c \end{pmatrix} \quad \text{Ec. III-1}$$

²⁶ V.V. Struzhkin, H. Mao, J. Hu, M. Schwoerer-Böhning, J. Shu, R. J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 255501-1.

²⁷ A. P. Kantor, L. S. Dubrovinsky, M. A. Dubrovinskaia, I. Yu. Cantor, I. N. Goncharehko, *Journal of Alloys and Compounds* **402** (2005) 42.

Obteniéndose una relación entre los parámetros de celda $a_R = \sqrt{2}/2 a_c$; $c_R = \sqrt{3} a_c$.

En la **Figura III-44** se muestra la relación estructural entre la celda romboédrica y la celda cúbica (c) tipo NaCl.

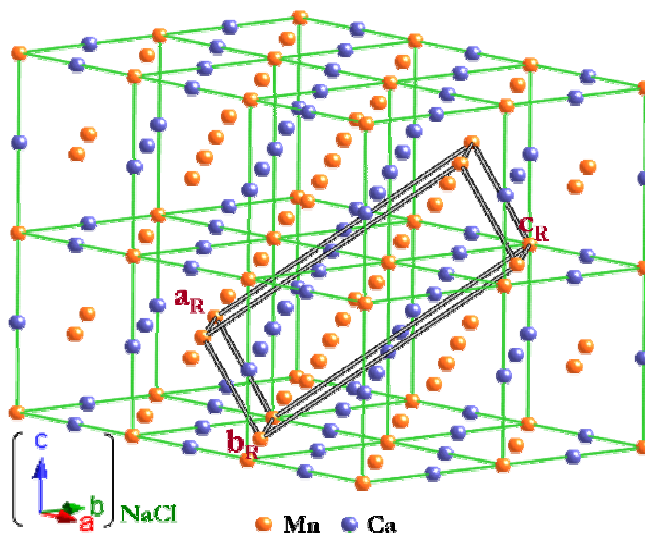


Figura III-44. Representación esquemática de la relación entre las celdas estructurales romboédrica y cúbica en la estructura tipo NaCl.

El ajuste de los datos de difracción de neutrones a baja temperatura se realizó con el G.E. R-3 y con una celda magnética, $a_R = 2 a_c$; $b_R = a_c$ y $c_R = 2 a_c$ y con un vector de propagación $k = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$.

El ajuste gráfico de los datos se muestra en la **Figura III-45**. En la **Tabla III-13** se muestran los resultados del ajuste.

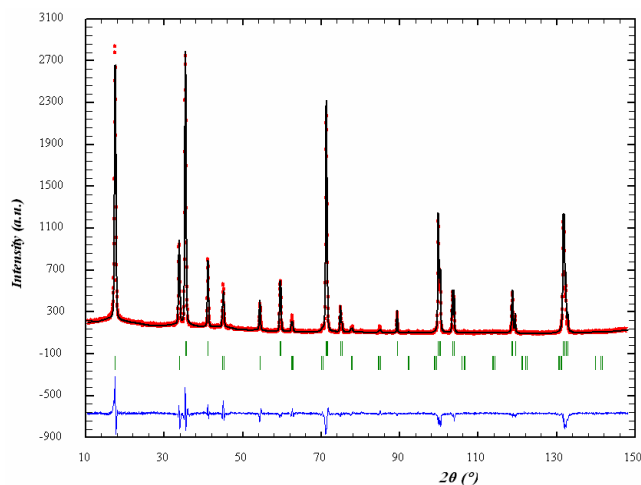


Figura III-45. Resultado gráfico del ajuste de los datos de difracción de neutrones a baja temperatura par la muestra $\text{S-CaMn}_2\text{O}_3$. Diagrama experimental (puntos), calculado (línea) y diferencia (debajo).

Tabla III-13. Resultado del refinamiento magnético de los datos de difracción de neutrones para la muestra S- CaMn_2O_3 .

T	2 K	R_B	2.23
G.E.	$R\bar{3}$	R_{wp}	5.52
a (Å)	3.199(2)	R_{exp}	1.80
c (Å)	7.80(1)		
ángulo γ (°)	120°		
V, Å ³	69.157(1)	χ^2	9.44
B, Å ²		M, MB	4.24(2)
Ca/Mn	0.331		
O	0.547		
		R_{mg}	3.88

Posiciones atómicas: Ca/Mn (0,0,0); O($1/2$, $1/2$, $1/2$)

En la **Figura III-46a y b** se muestra la celda unidad de la estructura magnética de este óxido.

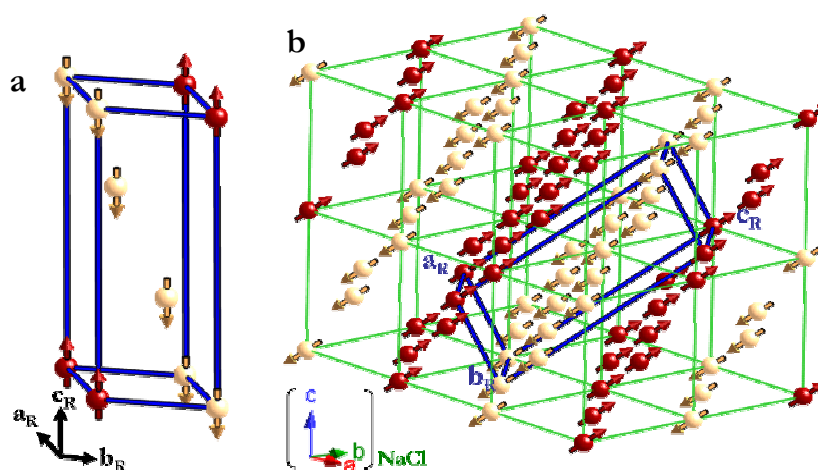


Figura III-46. Estructura magnética para el material S- CaMn_2O_3 ; a) celda romboédrica y b) relación entre la celda romboédrica y la cúbica tipo NaCl.

Como se observa en la figura la estructura magnética, está formada por planos ferromagnéticos, correspondientes a la $[011]_R$ acoplados AFM a lo largo de la dirección $[001]_{hex}$ ($[111]_{cúbico}$).

Con el fin de estudiar la dependencia del comportamiento magnético con la temperatura, así como la influencia de las interacciones magnéticas en la distorsión estructural del óxido S- CaMn_2O_3 , se han llevado a cabo medidas de difracción de neutrones

en función de la temperatura. En este sentido, se ha realizado un seguimiento de la evolución de los difractogramas en un rango de temperatura entre 2 y 99 K.

En la **Figura III-47a** se muestran los difractogramas en función de la temperatura. Como se observa en la figura, la intensidad de los máximos magnéticos (marcados con flechas azules) aumenta a medida que disminuye la temperatura, y además se desdoblan los máximos correspondientes a la celda estructural (marcados con flechas verdes). En la **Figura III-47b** se muestra una ampliación de los difractogramas en el intervalo de 2θ : 129.3 -132.9, donde aparece el máximo centrado a $2\theta \approx 130.3^\circ$ correspondiente a la reflexión (331) de la estructura cúbica. A una temperatura próxima a 60.3 K, se observa un desdoblamiento de esta reflexión que corresponde a la aparición de la distorsión romboédrica.

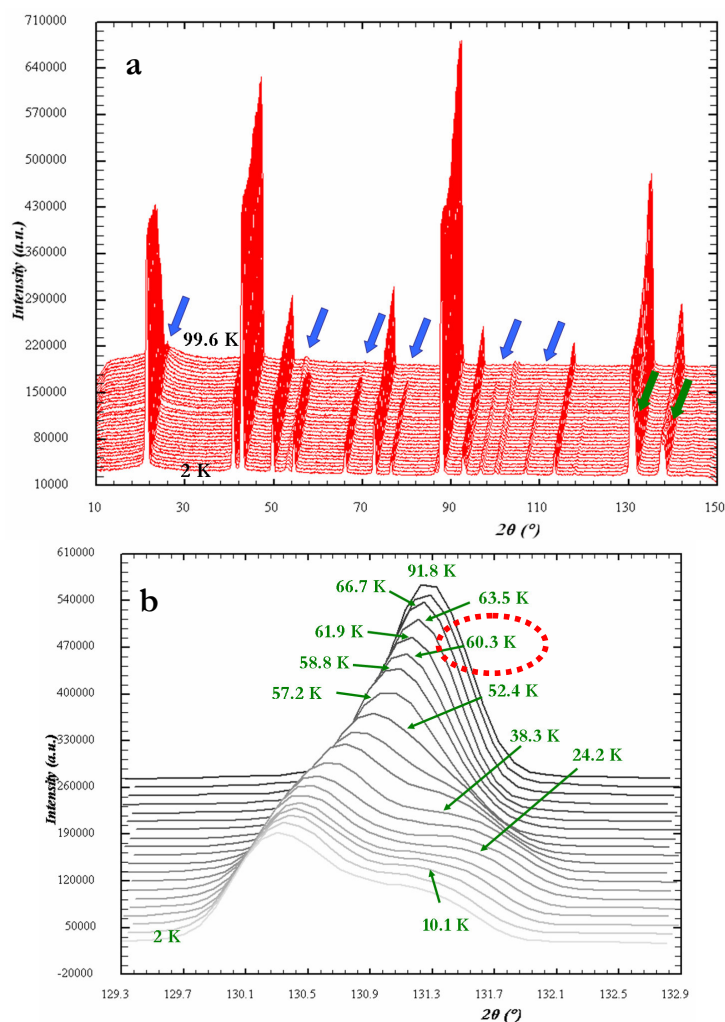


Figura III-47. a) Diagramas de difracción de neutrones en función de la temperatura, mostrando la aparición de los máximos magnéticos (con flechas verdes) y los desdoblamientos de la celda estructural (flechas azules); b) zona ampliada de altos ángulos $2\theta \approx 130.3^\circ$ correspondiente a la reflexión (331) donde se observa la distorsión estructural.

En este sentido, para el refinamiento de los datos se ha utilizado una celda romboédrica de G.E. $R\bar{3}$ para una temperatura inferior a 60.24 K y una celda cúbica de G.E. $Fm\bar{3}m$ para los datos obtenidos a $T > 60.24$ K. Cuando la distorsión estructural es prácticamente inapreciable, se ha realizado el refinamiento de los datos con ambas celdas, obteniéndose los siguientes factores de acuerdo:

	R_B	R_f	R_{wp}	χ^2
Fm-3m	1.54	0.791	4.28	5.69
R-3(H)	4.23	1.93	3.878	4.67

Se observa un mejor ajuste estructural, con R_B sensiblemente menor, para la celda cúbica.

En la **Tabla III-14** se muestran los resultados obtenidos en el ajuste de los datos en función de la temperatura.

Tabla III-14. Parámetros de red correspondientes a la muestra $\text{S-CaMn}_2\text{O}_3$ en función de la temperatura.

T, K	M, MB	a_R , Å	c_R , Å	V, Å ³	G. E.
2	4.24(2)	3.19958	7.80044	69.157	$R\bar{3}$
7.291	4.10(2)	3.19943	7.80089	69.155	$R\bar{3}$
15.491	4.12(2)	3.19982	7.79955	69.159	$R\bar{3}$
20.291	4.11(2)	3.19989	7.79929	69.16	$R\bar{3}$
25.791	4.06(2)	3.20001	7.79908	69.164	$R\bar{3}$
30.391	3.98(2)	3.19999	7.79897	69.162	$R\bar{3}$
35.191	3.90(2)	3.19976	7.79967	69.158	$R\bar{3}$
40.691	3.71(2)	3.19938	7.80188	69.161	$R\bar{3}$
43.691	3.45(1)	3.19877	7.8053	69.165	$R\bar{3}$
47.691	3.25(1)	3.19838	7.80765	69.169	$R\bar{3}$
53.191	3.00(1)	3.19759	7.81125	69.167	$R\bar{3}$
56.591	2.97(1)	3.19716	7.8132	69.165	$R\bar{3}$
57.181	2.84(2)	3.19693	7.81423	69.165	$R\bar{3}$
58.791	2.66(1)	3.19651	7.81625	69.164	$R\bar{3}$
60.241	2.43(3)	4.51796(1) $a_R = 3.1947$	- $c_R = 7.8253$	92.220	$Fm\bar{3}m$
63.491	1.963(3)	4.5183 $a_R = 3.1949$	- $c_R = 7.82592$	92.241	$Fm\bar{3}m$
67.491	1.5(2)	4.51802 $a_R = 3.1947$	- $c_R = 7.82544$	92.224	$Fm\bar{3}m$
70.59	0	4.51852(4) $a_R = 3.1947$	- $c_R = 7.82544$	92.255(1)	$Fm\bar{3}m$

En la **Figura III-48** se muestra la variación del momento magnético con la temperatura. Se observa que el momento aumenta en el intervalo de temperaturas 70-35 K, manteniéndose constante a temperaturas inferiores a 35 K. El valor del momento magnético de saturación ($4.1 \mu_B$) está en buen acuerdo con el publicado para el MnO^{28} .

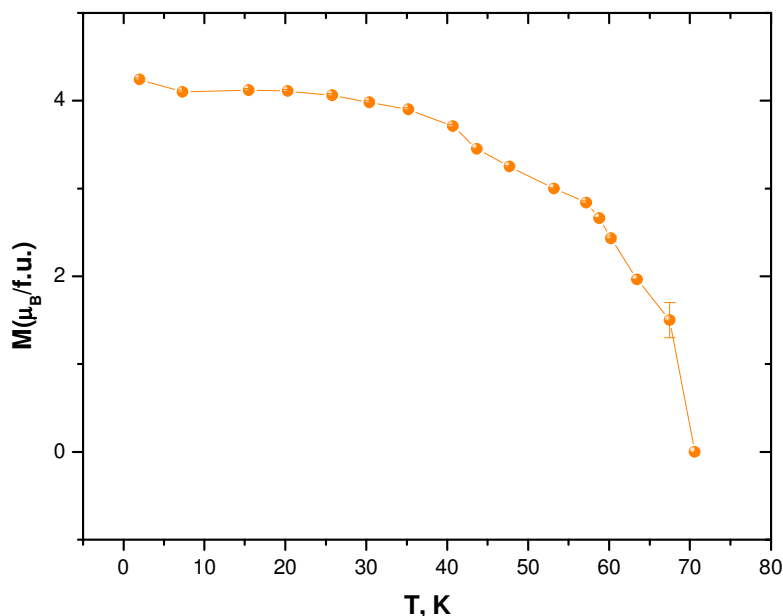


Figura III-48. Variación del momento magnético en función de la temperatura para la muestra de composición S- CaMn_2O_3 en el intervalo de temperatura entre 2-71 K

En la **Figura III-49** se han representado los parámetros de celda de la estructura romboédrica en función de la temperatura. Se observa que el parámetro a_R prácticamente no varía con la temperatura, mientras que el parámetro c_R disminuye rápidamente al bajar la temperatura en el intervalo 60-35 K, manteniéndose constante por debajo de 35 K. Esta disminución del parámetro c o lo que es lo mismo el acortamiento de la dirección $[111]_{\text{cúbica}}$ de la celda cúbica, está originada por el aumento de las interacciones AFM de los planos (ferromagnéticos) a lo largo de esta dirección $[111]_{\text{cúbica}}$ que hace que la distancia entre estos planos disminuya. Este fenómeno se denomina magnetostricción.

²⁸ J. E. Pask, D. J. Singh, I. I. Mazin, C. S. Hellberg, J. Kortus, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 024403.

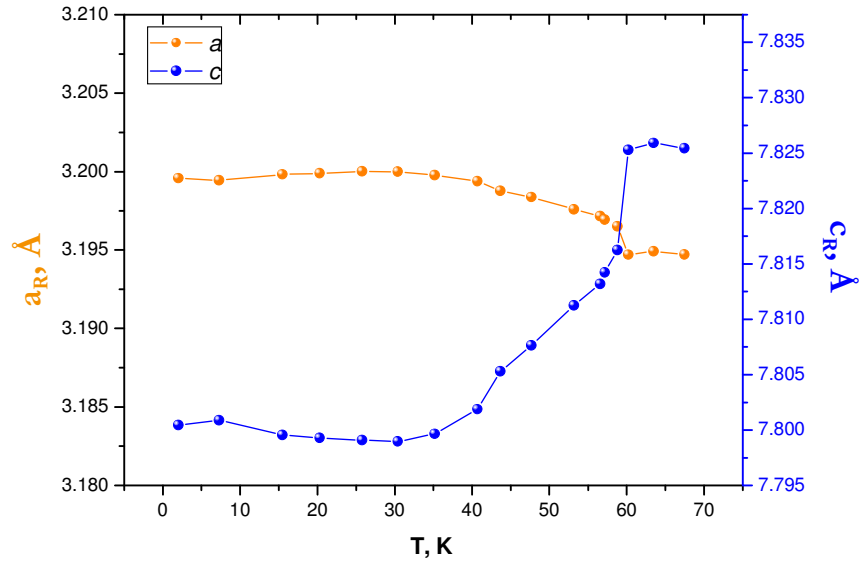


Figura III-49. Variación con la temperatura de los parámetros a_R y c_R .

Otra forma de cuantificar la distorsión estructural que producen las interacciones antiferromagnéticas en función de la temperatura, es a partir de la variación con la temperatura del ángulo romboédrico (α_R). Los parámetros de la celda romboédrica han sido calculados a partir de la siguiente transformación:

$$\begin{pmatrix} a_{R(R)} \\ b_{R(R)} \\ c_{R(R)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_{R(H)} \\ b_{R(H)} \\ c_{R(H)} \end{pmatrix} \quad \text{Ec. III-2}$$

En la **Tabla III-15** se recogen el parámetro de red y el ángulo romboédrico (α) en función de la temperatura.

Tabla III-15. Parámetros de red de la celda estructural romboédrica en función de la temperatura.

T, K	a (Å)	α (°)	G. E.	T, K	a (Å)	α (°)	G. E.
2	3.189	60.21	$R\bar{3}$	47.691	3.191	60.15	$R\bar{3}$
7.291	3.189	60.20	$R\bar{3}$	53.191	3.192	60.12	$R\bar{3}$
15.491	3.189	60.22	$R\bar{3}$	56.591	3.192	60.10	$R\bar{3}$
20.291	3.189	60.22	$R\bar{3}$	57.181	3.192	60.09	$R\bar{3}$
25.791	3.189	60.22	$R\bar{3}$	58.791	3.193	60.08	$R\bar{3}$
30.391	3.189	60.22	$R\bar{3}$	60.241	3.195	60	$Fm\bar{3}m$
35.191	3.189	60.21	$R\bar{3}$	63.491	3.195	60	$Fm\bar{3}m$
40.691	3.190	60.20	$R\bar{3}$	67.491	3.195	60	$Fm\bar{3}m$
43.691	3.190	60.17	$R\bar{3}$	70.59	3.195	60	$Fm\bar{3}m$

En la **Figura III-50** se muestra la variación de los parámetros de la celda estructural romboédrica con la temperatura, donde se observa un aumento de la distorsión romboédrica (aumento de α y disminución de a_R) en el intervalo de temperatura $35 \text{ K} \leq T \leq 60 \text{ K}$.

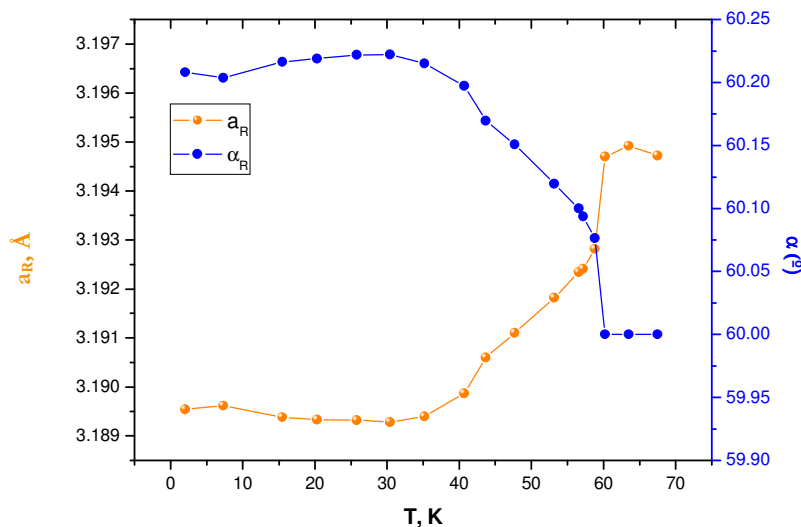


Figura III-50. Variación del parámetro de red y del ángulo (α) de la celda romboédrica, en función de la temperatura.

El valor del momento magnético, y por tanto la fortaleza de las interacciones antiferromagnéticas entre los planos está claramente relacionada con la distorsión estructural que se produce. En este sentido, a medida que aumenta el valor del momento magnético, es decir a $T < 70 \text{ K}$, las interacciones AFM entre planos $(111)_{\text{cúbico}}$ son más fuertes produciendo una compresión a lo largo del eje que da como resultado una disminución del parámetro c_R y un aumento del grado de distorsión romboédrica, que se refleja en un aumento del ángulo α con la temperatura. Cuando el momento magnético permanece constante con la temperatura ($T < 35 \text{ K}$) los parámetros estructurales de la celda romboédrica permanecen inalterados.

Este comportamiento magnético que presenta la muestra $\text{S-CaMn}_2\text{O}_3$ es similar al descrito para el MnO ²⁹.

Es necesario comentar que una ligera variación en la concentración de Mn en nuestro sistema, produce cambios en sus propiedades magnéticas. La muestra obtenida por reducción topotáctica $\text{R-CaMn}_2\text{O}_3$, tiene una composición en Mn ligeramente inferior a la $\text{S-Ca}_{0.86}\text{Mn}_{2.14}\text{O}_3$. Esta pequeña variación de la concentración de Mn^{2+} no modifica el valor

²⁹ B. Morosin, *Phys. Rev. B* **1**(1970) 236.

de la temperatura de Néel, obtenida de las curvas de susceptibilidad magnética, donde se obtiene un valor de 60 K para ambas muestras. Sin embargo, esta disminución de la concentración de Mn^{2+} es suficiente como para que se debiliten las interacciones AFM entre los planos FM impidiendo así la presencia de magnetostricción.

III.3.7.c. Medidas de susceptibilidad magnética para los materiales de partida y re-oxidados

III.3.7.c.1. $\text{CaMn}_2\text{O}_{4.0}$ y OR- $\text{CaMn}_2\text{O}_{3.93}$

En la **Figura III-51** se muestra la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para las muestras $\text{CaMn}_2\text{O}_{4.0}$ (de partida) y OR- $\text{CaMn}_2\text{O}_{3.93}$ (re-oxidada). En la ampliación de la figura se observa un máximo de susceptibilidad a una temperatura próxima a 220 K. Este máximo se atribuye a una transición de PM a AFM en buen acuerdo con lo descrito en el capítulo II.

En la fase de partida, aparece además otro máximo muy intenso, alrededor de 112 K que puede corresponder a una pequeña impureza de composición CaMnO_3 , formada en el proceso de síntesis del material y que no se ha detectado en el estudio por DRX.

En la fase re-oxidada, sin embargo, no se observa este máximo, aunque, a baja temperatura, alrededor de 45 K, se observa una inflexión y un aumento de la susceptibilidad al disminuir la temperatura, que podemos atribuir a la existencia de una pequeña impureza de Mn_3O_4 no detectada por DRX.

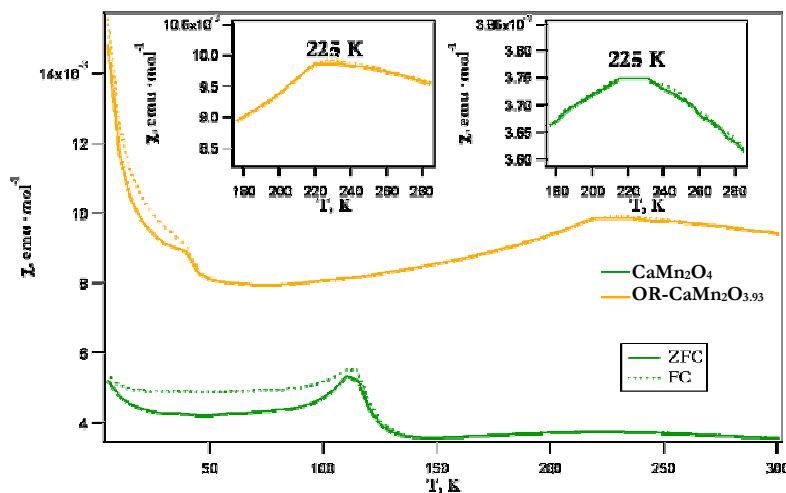


Figura III-51. Medida de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el óxido de partida $\text{CaMn}_2\text{O}_{3.99}$, y la correspondiente fase re-oxidada OR- $\text{CaMn}_2\text{O}_{3.93}$.

III.3.7.c.2. $\text{CaMnO}_{2.98}$ y OR- $\text{CaMnO}_{2.96}$

En la **Figura III-52** se muestra la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para la muestra de partida $\text{CaMnO}_{2.98}$ y la muestra re-oxidada OR- $\text{CaMnO}_{2.96}$. En $\text{CaMnO}_{2.98}$ la presencia de un aumento de la susceptibilidad a $T=120$ K está asociada a una transición PM a AFM. En la zona de baja temperatura, la irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC ha sido atribuida a la existencia de una componente FM, debido a interacciones D-M. La fase re-oxidada, mantiene el mismo comportamiento AFM, con una temperatura de transición en torno a los 120 K.

Sin embargo, en esta fase, la composición aniónica es 2.96, por lo que cabría pensar que la existencia de una pequeña concentración de Mn^{3+} (~10%), contribuirá a la componente FM de doble canje entre Mn^{3+} y Mn^{4+} observada en la muestra de partida. Por otro lado, el valor de magnetización en esta muestra es mucho más bajo que en la de partida. Esto puede ser atribuido a la microestructura en dominios que presenta la fase re-oxidada, y que daría lugar a una disminución de las interacciones de superintercambio.

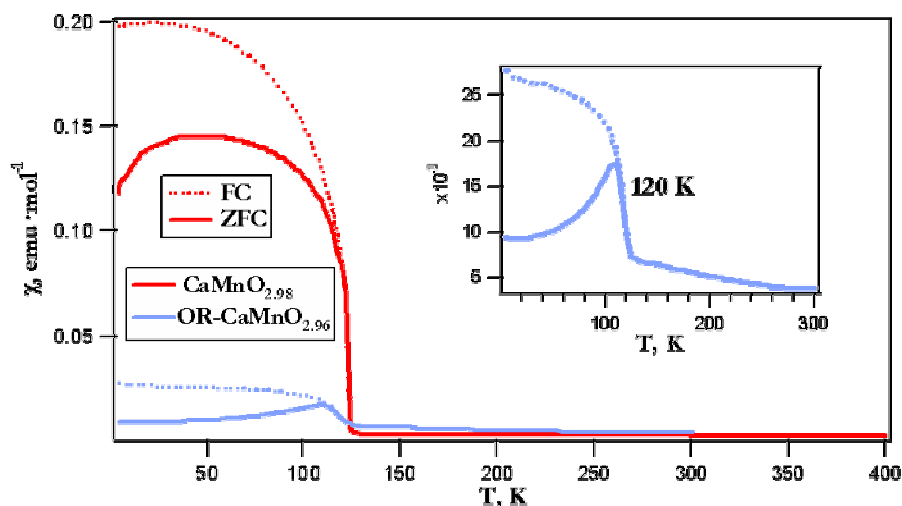


Figura III-52. Curva de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura a 1000 Oe para las muestras de partida $\text{CaMnO}_{2.98}$, y re-oxidada OR- $\text{CaMnO}_{2.96}$. Inset: ampliación de la medida de las muestra re-oxidada.

III.3.7.c.3. Ca_2MnO_4 y OR- $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.91}$

En la **Figura III-53** se muestra la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para el óxido $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4.0}$ y para el re-oxidado OR- $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.91}$. Como ha sido previamente descrito (capítulo II.4.3), la presencia de un máximo de susceptibilidad a una temperatura $T_N=120$ K está asociado a una transición de PM a AFM. La irreversibilidad

entre las curvas ZFC y FC en la zona de baja temperatura sugiere la existencia de interacciones D-M. Como se observa en la **Figura III-53**, las características magnéticas del material re-oxidado no se han visto tan influidas por el proceso de reducción y posterior re-oxidación como en el caso anterior. La $T_{\text{Néel}}$ disminuye ligeramente en la fase re-oxidada ($T_{\text{N}}=115\text{ K}$), respecto a la de partida. Además la fuerte irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC a $T < 115\text{ K}$ parece indicar que se produce un aumento de acoplamientos FM mediante interacciones de doble canje $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$.

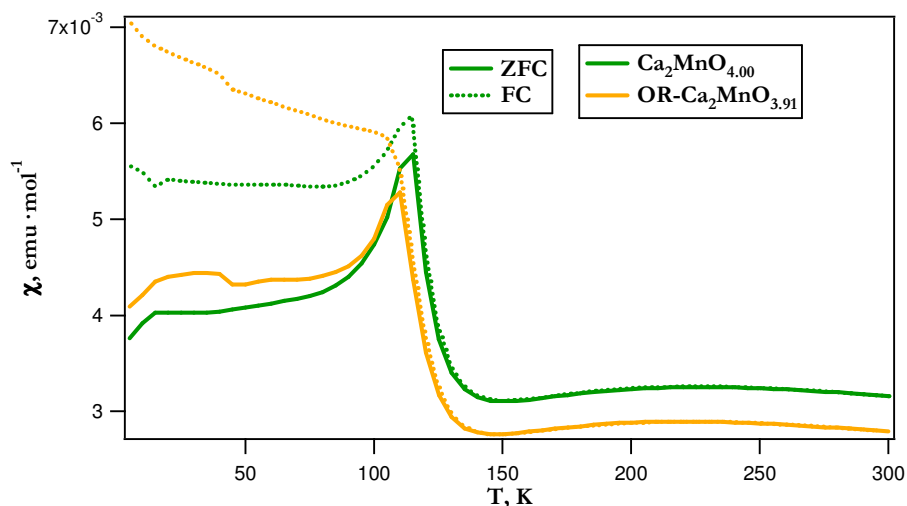


Figura III-53. Medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la muestra de partida $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4.00}$, y la muestra re-oxidada $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.91}$.

III.4. CONCLUSIONES

El conjunto de resultados obtenidos en el estudio del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ permite extraer las siguientes conclusiones:

1.- El proceso de reducción de los materiales Ca_2MnO_4 , CaMnO_3 y CaMn_2O_4 da lugar a la formación de fases $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, tipo NaCl a través de un mecanismo de transformación topotáctico reversible. En este proceso las subredes catiónicas permanecen prácticamente inalteradas, dando lugar a las fases de partida tras un proceso de oxidación.

2.- Bajo las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo, los óxidos MnO y CaO son totalmente solubles en cualquier proporción dando lugar a una disolución sólida $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ tipo NaCl, en todo el margen de composición.

3.- El estudio microestructural pone de manifiesto, independientemente de la ruta de síntesis utilizada, la presencia de orden catiónico Ca/Mn a corto alcance en los sólidos $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ tipo NaCl, para determinados valores de x. En todos los casos el orden

catiónico en los óxidos $Ca_{1-x}Mn_xO$ tipo NaCl se establece en nanodominios, inferiores a 5 nm, que coexisten coherentemente con una matriz cúbica NaCl a lo largo del cristal.

4.- Se ha descrito el modelo estructural de la reducción topotáctica $CaMnO_3$ (tipo perovskita) \leftrightarrow $CaMnO_2$ (tipo NaCl) y Ca_2MnO_4 (tipo K_2NiF_4) \leftrightarrow Ca_2MnO_3 (tipo NaCl) así como las relaciones estructurales entre $CaMn_2O_4$ (marokita) \leftrightarrow $CaMn_2O_3$ (NaCl). En todos los casos estos procesos de reducción topotácticos son posibles debido a que en los materiales de partida la distribución catiónica (Ca/Mn) es igual a la de la estructura tipo NaCl en unas determinadas direcciones. Nuestro estudio estructural nos ha permitido establecer las relaciones estructurales entre $CaMn_2O_4 \leftrightarrow CaMn_2O_3$ así como las relaciones cristalográficas entre las subceldas correspondientes al óxido de partida y las correspondientes al tipo estructural NaCl con orden en la subred aniónica:

$CaMnO_3$ (tipo perovskita)	$CaMnO_2$ (tipo NaCl)
$(a_R)_P \parallel [\bar{1} \bar{1} 1]_P$	$a_R = [101]_{NaCl}$
$(b_R)_P \parallel [\bar{1} 1 \bar{1}]_P$	$b_R = [110]_{NaCl}$
$(c_R)_P \parallel [111]_P$	$c_R = [011]_{NaCl}$
$a_R \approx (\sqrt{3})_{a_P} \approx 6.58 \text{ \AA}$	$a_R \approx (\sqrt{2})_{a_{NaCl}} \approx 6.55 \text{ \AA}$

Ca_2MnO_4 (tipo K_2NiF_4)	Ca_2MnO_3 (tipo NaCl)
$a_o \approx 3.8 \text{ \AA} \approx b_o$	$a_o \parallel [\bar{1} 10]_{NaCl}$
	$b_o \parallel [001]_{NaCl}$
$c_o \approx 12.0 \text{ \AA}$	$c_o \parallel [110]_{NaCl}$
	$a_o \approx 3.30 \text{ \AA}, b_o \approx 9.92 \text{ \AA}, c_o \approx 4.46 \text{ \AA}$

5.- Los materiales del sistema $Ca_{1-x}Mn_xO$ presentan una estructura magnética similar al MnO. La estructura en microdominios observada en estos materiales provoca, a bajas temperaturas, un ensanchamiento de los máximos magnéticos posiblemente debido a una microestructura en dominios magnéticos.

6.- Pequeñas diferencias en la composición de Mn, del orden de 6%, que no se reflejan en una variación de la susceptibilidad magnética, provocan variaciones en las interacciones magnéticas. Esto se refleja en el material $S-CaMn_2O_3$ que presenta una distorsión estructural romboédrica a 60 K provocada por el orden magnético. Como consecuencia del fenómeno de magnetoestricción la celda cúbica pasa a presentar simetría romboédrica.

Capítulo IV. Técnicas experimentales

IV. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	266
IV.1. TÉCNICAS DE ANÁLISIS QUÍMICO	266
IV.1.1. ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X POR DISPERSIÓN DE ENERGIAS.....	266
IV.1.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	267
IV.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	268
IV.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DE POLVO.....	268
IV.2.2. DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DE ÁREA SELECCIONADA (SAED) Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN (HREM).....	269
IV.2.3. ESPECTROSCOPIA DE PÉRDIDA DE ENERGÍA DE LOS ELECTRONES (EELS).....	270
IV.2.4. DIFRACCIÓN DE NEUTRONES.....	271
IV.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA.....	272

IV. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

IV.1. TÉCNICAS DE ANÁLISIS QUÍMICO

Los materiales estudiados pueden referirse a la fórmula general $A_xMn_yO_z$ ($A=Ca, Sr$). La composición catiónica se fija durante el proceso de síntesis, mezclando convenientemente las proporciones estequiométricas adecuadas de cada catión. Sin embargo, para controlar que durante la síntesis no se producen alteraciones de estas proporciones que pudieran dar lugar a materiales con diferente composición a la de partida, se realiza un análisis químico cuantitativo con el fin de conocer con precisión la relación catiónica de cada muestra preparada. Por otra parte, para llegar a una adecuada caracterización química de los materiales preparados, es necesario conocer con la mayor exactitud posible el contenido en oxígeno del material.

Para realizar esta caracterización se han empleado las técnicas siguientes:

IV.1.1. ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS

En esta técnica se ilumina una zona del cristal con el haz de electrones de forma que en la muestra se generan rayos-X característicos de los elementos presentes en la zona iluminada. Estos rayos-X pueden ser detectados y analizados proporcionando información cuantitativa o semicuantitativa de la composición química en la región analizada.

El análisis catiónico medio de los materiales preparados se ha llevado a cabo en una Microsonda JXA 8900M acoplada a un microscopio de barrido JSM8600, utilizando como patrones $CaHPO_4$, $SrCO_3$ y MnO_2 . Para llevar a cabo el análisis, el material se compacta previamente y se realizan al menos 30 medidas de cada una de las muestras, con un conteo de 120 seg. para asegurar una buena estadística.

La relación catiónica en cada cristal se ha determinado utilizando un microscopio electrónico JEOL 2000FX dotado de un analizador por dispersión de energías de rayos X Link ISIS 300. El detector está constituido por un espectrómetro de rayos X que registra el número de energías de los fotones X emitidos localmente por la muestra debido a la incidencia de un haz muy fino de electrones sobre ella. Las líneas de emisión son características de los elementos que contiene la muestra y, por lo tanto, la técnica permite su análisis cualitativo.

Se analizaron varios cristales de cada muestra, orientados hacia el detector, con un tiempo de conteo de 100 segundos.

IV.1.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Se ha realizado análisis termogravimétrico de las muestras estudiadas con el fin de determinar el contenido en oxígeno y la estabilidad térmica de los materiales.

Se ha determinado el contenido en oxígeno de las muestras, por reducción a temperatura constante, con H_2 puro o con una mezcla H_2/He en atmósfera estática (presiones inferiores a la atmosférica), hasta compuestos con estequiometría definida (óxidos y/o metales). Así mismo, se han realizado reducciones parciales u oxidaciones a bajas temperaturas, con el fin de preparar muestras de contenido de oxígeno prefijado y aislar fases cuya existencia está limitada a un pequeño rango de composición.

El sistema utilizado, **Figura IV-1** consta de una balanza CAHN D-200 con salida digital controlada por ordenador, y un horno que se desplaza verticalmente y que permite trabajar hasta 1000° C. Para medir la temperatura real de la muestra, se ha situado en el interior del tubo de reacción y a la altura de la muestra un termopar tipo R. El sistema de vacío permite alcanzar una presión de 10^{-2} mbar en el interior del tubo de reacción. La entrada de gases al sistema termogravimétrico se regula mediante una válvula de aguja, y la presión de gas introducida en el mismo se mide con un medidor tipo BOURDON.

La balanza es asimétrica. En el brazo derecho se cuelga el crisol de la tara y en el brazo izquierdo se sitúa el crisol de la muestra. Debido a la asimetría de la balanza, se puede producir un desplazamiento del cero durante el proceso de reducción. Para evitar este error en la medida, se realiza un ajuste electrónico del cero a 500 mbar de He y temperatura ambiente, y se mide posteriormente el peso inicial y final de la muestra en estas mismas condiciones.



Figura IV-1. Electrobalanza Cahn D-200.

IV.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

IV.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DE POLVO

La caracterización de los compuestos policristalinos por difracción de rayos X se ha llevado a cabo en diferentes equipos, en el CAI de DRX de la UCM.

- Difractómetro de polvo Siemens D-5000 con radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) y monocromador de grafito. Las condiciones de trabajo fueron de 40 kV y 30 mA. La medida de las intensidades observadas se realizó, haciendo un barrido entre $2\theta=5^\circ$ a $2\theta=90^\circ$, con un tamaño de paso de 0.04° y un tiempo de recogida de impulsos de 10 s/paso.

- Difractómetro X'Pert PRO MPD de Panalytical, con radiación $K\alpha_1+K\alpha_2$ o $K\alpha_1$. Este equipo consta de un tubo de cobre LFF (Long Fine Focus) trabajando a 45kV y 40 mA y un detector X'Celerator con tecnología RTMS sensible a posición, con apertura angular de medida de 2.122° , trabajando en modo "scanning". La medida de las intensidades observadas se realizó haciendo un barrido entre $2\theta=130^\circ$ con tamaño de paso de 0.017 a 0.033° .

Para el refinamiento de las posiciones cristalográficas se utilizó el método Rietveld¹ mediante el programa de cálculo FULLPROF².

IV.2.2. DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DE ÁREA SELECCIONADA (SAED) Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN (HREM)

La caracterización microestructural de los compuestos se ha realizado en el Centro de Microscopia Electrónica Luis Bru de la U.C.M.

El estudio de los materiales mediante difracción de electrones de área seleccionada (SAED) se llevó a cabo con un microscopio electrónico JEOL 2000FX, con una tensión de aceleración de 200 kV. Este microscopio está dotado de un portamuestras con entrada lateral de doble inclinación de $\pm 45^\circ$ en las dos direcciones, con un poder de resolución de 3.1 Å entre puntos y 2.2 Å entre líneas. El microscopio está acoplado a un sistema de análisis por dispersión de energías de rayos X Link ISIS 300.

Para el estudio por microscopia electrónica de alta resolución (HREM) se utilizó un microscopio de emisión de campo (FEG-Field Emission Gun) JEOL-3000F con voltaje de aceleración de 300kV y un poder de resolución de 1.4 Å entre puntos y dotado de un analizador por dispersión de energías de rayos X LINK ISIS 300.

También se ha utilizado un microscopio electrónico de emisión de campo Philips CM200FEG con tensión de aceleración 200 kV. Está dotado de un portamuestras con entrada lateral, de doble inclinación de $\pm 40^\circ$ en la dirección x, y $\pm 24^\circ$ en la dirección y; el poder de resolución es de 2.3 Å entre puntos y 1 Å entre líneas.

En todos los casos, la preparación de las muestras se ha realizado moliendo una pequeña cantidad de éstas en un mortero de ágata, dispersándolas en n-butanol mediante un aparato de ultrasonido, y depositando unas gotas de dicha dispersión sobre una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro recubierta de una película de povinil-formal sobre la que se ha depositado una película de carbono.

Simulación de imágenes

La interpretación de las imágenes de alta resolución se ha realizado con ayuda de imágenes simuladas obtenidas en un ordenador a partir de un determinado modelo

estructural. Existen muchos programas para simular imágenes aunque, prácticamente, todos ellos derivan del SHRLI (*Simulated High Resolution Lattice Image*) escrito por M. O'Keefe¹. Con este programa se puede simular una imagen proporcionando una serie de parámetros referentes a la muestra (naturaleza, espesor y orientación) y al microscopio (coeficientes de aberración cromática y esférica, longitud de onda, variación de las condiciones de foco y radio de apertura de objetivo). Con estos parámetros se calcula:

- 1-Los factores de estructura del modelo estructural propuesto para un plano reticular recíproco perpendicular al eje de zona del cristal.
- 2-El potencial electrostático de la celda unidad en la dirección del haz.
- 3-Multiplica la celda unidad por n capas hasta alcanzar el espesor deseado.
- 4-Multiplica las amplitudes y las fases de los haces difractados por la función de transferencia del microscopio para unas condiciones experimentales dadas.

La inversa de la transformada de Fourier de este resultado constituye la imagen teórica que si coincide con la experimental para unos valores determinados de espesor y foco, indica que los parámetros introducidos son correctos.

El programa utilizado en ese trabajo ha sido el Mac Tempas (*Mac TEM processing and simulation*) que ha sido desarrollado sobre la base de la versión original del SHRLI.

IV.2.3. ESPECTROSCOPIA DE PÉRDIDA DE ENERGÍA DE LOS ELECTRONES (EELS)

Los espectros EELS fueron adquiridos en un microscopio electrónico Philips CM200 FEG de emisión de campo con un filtro de energías GIF (Gatan Image Filter) con una resolución de energía de 0.95 eV. Los espectros fueron adquiridos en modo de difracción con tiempos de adquisición de unos 2 seg., 0.5 eV/pixel de dispersión de energía, 2 mm de apertura de entrada del espectrómetro y una longitud de cámara de 70 mm ($\beta \approx 11$ mrad.)

¹ M. A. O'Keefe, P. R. Buseck, S. Ijima, *Nature* **274** (1978) 322

IV.2.4. DIFRACCIÓN DE NEUTRONES

Los experimentos de difracción de neutrones sobre muestras policristalinas fueron realizadas en el Instituto Laue-Langevin (ILL) de Grenoble (Francia). Se emplearon los siguientes difractómetros de polvo:

- **Difractómetro de polvo de alta resolución *D1A***, permite obtener alta resolución a grandes longitudes de onda. Es adecuado para la determinación de estructuras magnéticas, así como para realizar estudios a altos espaciados. Proporciona excelentes resultados con el método Rietveld, gracias a la forma Gaussiana del pico (rango 30° a 150°). Los barridos completos se pueden obtener entre 2 y 10 horas. La longitud de onda empleada es de $\lambda=1.911 \text{ \AA}$. Permite hacer medidas entre 1.5-300K.

- **Difractómetro de alta resolución *D1B***: Existen dos posibles configuraciones del instrumento, correspondientes a dos longitudes de onda distintas. En la más habitual se utiliza un monocromador de grafito (reflexión 002) para seleccionar una longitud de onda de 2.52 \AA y varios filtros de grafito para minimizar la contaminación de $\lambda/2$. El monocromador está formado por tres cristales de grafito pirolítico que enfocan el haz en la muestra y proporcionan un flujo de neutrones de $6.5 \cdot 10^6 \text{ n}/(\text{cm}^2\text{s})$, siendo el tamaño máximo del haz de $5 \times 2 \text{ cm}^2$. El detector que equipa a D1B es un detector unidimensional sensible a la posición que cubre un rango angular de 80° en 2θ y se caracteriza por su gran estabilidad. Está compuesto por 400 celdas llenas de $^3\text{He}/\text{Xe}$ que puede moverse para cubrir el rango angular $2^\circ - 130^\circ$. La altura del detector es de 100 mm y su radio de curvatura es 1.522 m. Su característica principal es su excelente resolución a bajos ángulos (0.2 - 0.3°). Aparte del estudio de estructuras magnéticas, está bien adaptado al estudio de la química en estado sólido usando difracción en tiempo real, debido a la combinación del alto flujo a $\lambda=2.52 \text{ \AA}$ y el gran multidetector. Esto se debe a que pueden obtenerse patrones de difracción con una estadística suficiente en cuestión de minutos o incluso segundos. Existe un criostato para la realización de experimentos en el rango de temperaturas entre 1.5 y 320 K y un horno que permite alcanzar los 1200 K.

- **Difractómetro de polvo de alta resolución *D2B***: Proporciona un alto flujo de neutrones y una alta resolución, debido a que el ángulo formado por el haz difractado del monocromador con la dirección del haz de neutrones incidente es muy grande (135°). Presenta resolución comparable al D1A, pero con mayor intensidad. Cubre un rango angular de 160° en 2θ . Permite realizar medidas a una longitud de onda tan baja como 1.05 \AA . Las medidas llevadas a cabo en este trabajo se han realizado a $\lambda=1.911 \text{ \AA}$.

Debido a esto, se obtiene gran información, ya que aparece un gran número de reflexiones bien definidas, como consecuencia de la longitud de onda que utiliza y el amplio rango angular que cubre. Permite obtener patrones de difracción completos en bajos tiempos de medida, entre 15-60 minutos, con unos 100 pasos de 0.025° en 2θ , gracias a que presenta 64 detectores espaciados en intervalos de 2.5° .

También está diseñado para trabajar en magnetismo, y para la resolución de grandes espaciados, empleando longitudes de onda entre 2.4 y 6 Å.

- **Difractómetro de polvo de alta intensidad con resolución variable D20:** se pueden realizar medidas entre 1.7-300K. Presenta un elevado flujo de neutrones, por lo que se pueden llevar a cabo experimentos en tiempo real sobre pequeñas cantidades de muestra. Permite obtener diagramas de difracción con 1536 posiciones, cubriendo un rango de dispersión de 153.6° en tiempos cortos, además de medidas en función de la temperatura, presión u otros parámetros. Está equipado con dos monocromadores, lo que permite trabajar a diferentes longitudes de onda, fácilmente intercambiables. La longitud de onda empleada en este trabajo ha sido de $\lambda=1.880$ Å. Se pueden realizar adquisiciones cortas, para seguir la evolución de una muestra, obteniendo buena precisión en la intensidad.

El análisis de las medidas de difracción de neutrones se ha llevado a cabo con el programa FULLPROF.

IV.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

La caracterización magnética se ha llevado a cabo en un magnetómetro SQUID de la casa comercial Quantum Design, modelo MPMS-XL (*Magnetic Properties Measurement System*) y en un sistema de medición de propiedades físicas (PPMS, *Physical Property Measurement System*). Ambos sistemas miden tanto susceptibilidad AC como DC.

- El nombre **SQUID** es un acrónimo que procede de la expresión en inglés, *Superconducting Quantum Interference Device*. La detección de flujo magnético se basa en la tecnología de la unión Josephson y permite la medida de campos magnéticos del orden de 10^{-10} G. El elemento principal de este instrumento es un anillo superconductor con una o dos uniones débiles, y su funcionamiento está basado en dos efectos cuánticos, la cuantización del flujo magnético que atraviesa una espira superconductora y el efecto

Josephson³. El intervalo de temperaturas accesible es de 2 a 400 K y el campo magnético está generado por una bobina superconductora que crea un campo máximo de $\pm 5 \cdot 10^4$ Oe.

- El **PPMS** es un dispositivo que permite realizar mediciones automáticas eléctricas, térmicas y magnéticas en función de la temperatura y el campo magnético bajo un preciso control. El campo magnético puede variar hasta $\pm 9 \cdot 10^4$ Oe y la temperatura entre 1.9 K y 400 K

La caracterización magnética de los materiales preparados se ha realizado a partir de:

Medida de la magnetización-dc en función de la temperatura bajo un campo aplicado. Se han realizado dos tipos de medidas, bajando la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 2 K y los datos se tomaron al aumentar ésta hasta 300 K. La diferencia entre los dos tipos de medida radica en que en un caso se baja la temperatura sin campo magnético aplicado (ZFC, *zero field cooled*) y en el otro caso, la disminución de la temperatura se lleva a cabo bajo el mismo campo aplicado con el que posteriormente se efectúa la medida (FC, *field cooled*). La temperatura se estabiliza cada 5 K, y el campo aplicado ha sido de 1000 Oe.

Medida de **magnetización en función del campo magnético** aplicado, hasta un campo máximo de $5 \cdot 10^4$ Oe (SQUID) o $9 \cdot 10^4$ Oe (PPMS) manteniendo la temperatura constante.

Medida de la magnetización-ac en función de la temperatura bajo un campo magnético aplicado. Esta medida consiste en la combinación de un voltaje de campo AC con un sistema de detección instalado en el SQUID. El rango de medición del sistema AC PPMS permite mediciones AC del momento magnético de la muestra con una resolución de $5 \cdot 10^{-12}$ A m² sobre un rango de frecuencia de 0.001-1000 Hz con pérdida de sensibilidad solo a frecuencias por debajo de los 0.01 Hz. El sistema opera sobre un margen de temperaturas de 1.7 a 400 K y en campos magnéticos DC aplicados de hasta ± 5 T.

¹ H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr. B*, **41** (1985) 240.

² J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B*, **192** (1993) 55.

³ B. D. Josephson, *Phys. Lett.*, **1** (1962) 251.